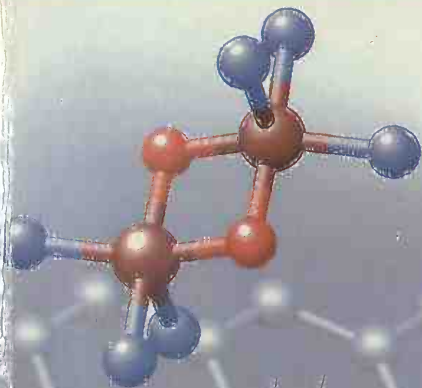


III-13074

GABRIELA BORCIA

FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI

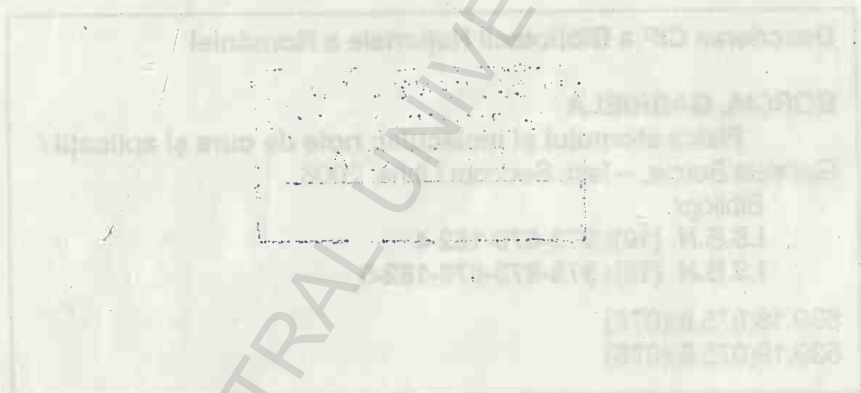


Note de curs și Aplicații

editura
sed
com
libris

FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI

Note de curs și Aplicații



Referenți științifici:

Prof. dr. Ortansa DOROHOI

Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Prof. dr. Mitachi STRAT

Facultatea de Fizică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Redactor: Petru RADU

Revizia textelor: Alina HUCAI

Tehnoredactare computerizată,

concepția și realizarea tehnică a copertei: Eliza DAVID

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BORCIA, GABRIELA

Fizica atomului și moleculei: note de curs și aplicații /

Gabriela Borgia. – Iași: Sedcom Libris, 2006

Bibliogr.

I.S.B.N. (10): 973-670-182-4

I.S.B.N. (13): 978-973-670-182-5

539.18(075.8)(076)

539.19(075.8)(076)

**Editura Sedcom Libris este acreditată de Consiliul Național al
Cercetării Științifice din Învățământul Superior (C.N.C.S.I.S.).**

Copyright © 2006, SEDCOM LIBRIS

Toate drepturile asupra prezentei ediții sunt rezervate Editurii Sedcom Libris, Iași. Reproducerea parțială sau integrală a textelor, prin orice mijloc, precum și a graficii copertei, fără acordul scris al Editurii Sedcom Libris, este interzisă și se va pedepsi conform legislației în vigoare.

Adresa Editurii: Șos. Moara de Foc nr. 4, cod 700527, Iași, România

Contact Editura:

Tel.: 0232.242.877; 234.582; 0742.76.97.72; fax: 0232.233.080

www.sedcom.ro; e-mail: editurasedcomlibris@yahoo.com

CUPRINS

Gabriela BORCIA

FIZICA ATOMULUI ȘI MOLECULEI

Note de curs și Aplicații



135227
B.C.U. - IASI

editura



libris

CUPRINS

PREFAȚĂ

9

CAPITOLUL I

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

11

- I-1 Procese de emisie și absorbție a radiației 11
- I-2 Rate de tranziție 13
- I-3 Reguli de selecție 19
- I-4 Coeficienții Einstein 22
- I-5 Spectrul radiației electromagnetice. Clasificare și unități 28

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

30

CAPITOLUL II

ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

35

II-1 SISTEME DE PARTICULE IDENTICE

36

- * II-1-1 Indiscernabilitatea particulelor identice 36
- + II-1-2 Ecuația Schrödinger pentru un sistem de două particule identice 38

- * II-1-3 Funcții de undă simetrice și antisimetrice 41

II-2 PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE

43

II-3 ATOMUL CU DOI ELECTRONI

46

- II-3-1 Funcția de undă a unui sistem de doi electroni 46

- II-3-2 Forțe de schimb 49

- II-3-3 Atomul de He 51

II-4 ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

60

- * II-4-1 Teoria Hartree 60

- * II-4-2 Metoda câmpului self-consistent 63

- II-4-3 Rezultatele teoriei Hartree 65

- II-4-4 Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor 74

II-5 SPECTRE DE RADIAȚIE X

84

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

91

CAPITOLUL III		
LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI		101
III-1	CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE. PROPRIETĂȚI GENERALE	101
III-1-1	Formarea legăturilor chimice	101
III-1-2	Clasificarea legăturilor chimice	103
	A) Legătura ionică	104
	B) Legătura covalentă	109
III-2	APROXIMAȚIA BORN-OPPENHEIMER	110
III-2-1	Separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor	110
III-2-2	Aproximația Born-Oppenheimer pentru ionul molecular de hidrogen H_2	112
III-2-3	Formarea legăturii chimice în ionul molecular de hidrogen H_2^+	116
III-3	STĂRI ELECTRONICE ALE MOLECULEI BIATOMICĂ	121
III-3-1	Stările electronului în molecula biatomică	121
III-3-2	Modelul vectorial al moleculei biatomice	123
III-3-3	Configurația electronică a moleculei biatomice	127
III-4	METODE APROXIMATIVE PENTRU STUDIUL MOLECULELOR	130
III-4-1	Metoda LCAO. Cazul moleculei H_2^+	130
III-4-2	Orbitali moleculari de legătură și de antilegătură în molecula H_2	136
III-4-3	Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecule biatomice	138
III-4-4	Metoda legăturilor de valență (perechilor de electroni)	143
III-5	CONFIGURAȚIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR	150

III-5-1	Valența elementelor în metoda perechilor de electroni	150
* III-5-2	Hibridizarea	154
III-5-3	Legături σ și π . Legături multiple	160
III-5-4	Legături carbon-carbon	164
III-5-5	Valența dirijată. Structura spațială a moleculelor	169

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

180

CAPITOLUL IV

STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ. SPECTRELE MOLECULELOR

187

IV-1 STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ

187

IV-2 MIȘCAREA DE rotație ÎN MOLECULE.

* SPECTRE DE rotație

190

IV-2-1 Clasificarea moleculelor din punct de vedere al mișcării de rotație

190

IV-2-2 Mișcarea de rotație în molecula biatomică

191

IV-2-3 Energia de rotație a moleculei biatomice

194

IV-2-4 Spectrul de rotație al moleculei biatomice

197

IV-2-5 Mișcarea de rotație în molecule complexe

201

* IV-3 MIȘCAREA DE OSCILAȚIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE OSCILAȚIE-ROTAȚIE

203

IV-3-1 Mișcarea de oscilație în molecula biatomică

203

IV-3-2 Energia de oscilație a moleculei biatomice

206

IV-3-3 Spectrul de oscilație al moleculei biatomice

210

IV-3-4 Mișcarea de oscilație și energia de disociere a moleculei biatomice

212

IV-3-5 Spectrul de oscilație-rotatie al moleculei biatomice

214

IV-3-6 Oscilațiile moleculelor complexe

220

IV-3-7 Spectrul Raman

223

* IV-4 SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMIC

228

IV-4-1	Diagrama energetică a moleculei biatomice și spectrul electronic	228
IV-4-2	Principiul Franck-Condon	233
IV-4-3	Fluorescența și fosforescența	236
ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME		238

CAPITOLUL V

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

V-1	PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE MOLECULELOR	251
V-1-1	Momentul electric de dipol și polarizația	251
V-1-2	Momentul de dipol indus și polarizația de deplasare	255
V-1-3	Molecule polare și polarizația de orientare. Polarizația Debye	259
V-1-4	Polarizarea în câmp electric alternativ. Refracția molară	263
V-1-5	Momentul electric de dipol și structura moleculei	266
V-2	PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE MOLECULELOR	271
V-2-1	Momentul magnetic și susceptibilitatea magnetică	271
V-2-2	Molecule diamagnetice	275
V-2-3	Molecule paramagnetice	278
ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME		283

ANEXĂ

CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI

DE CONVERSIE UZUALI

RĂSPUNSURI LA PROBLEME

289

291

PREFATĂ

Scopul acestui curs este de a explica proprietățile atomului și moleculei, utilizând formalismul mecanicii cuantice. Conținutul cursului reprezintă o continuare a materiei predate pe parcursul primei părți a acestei discipline, în care au fost prezentate bazele experimentale ale fizicii atomului și moleculei, modelele clasice și semiclasice ale atomului, precum și modelul cuantic al atomului cu un singur electron. Pornind de la această bază, studenții își vor putea folosi cunoștințele dobândite la cursul de *Mecanică cuantică* pentru a descrie sisteme atomice complexe, cum sunt atomii cu mai mulți electroni și moleculele.

În Capitolul 1 sunt prezentate mecanismele de emisie și absorbție a radiației de către atomi și molecule, oferind bazele pentru explicarea spectrelor acestora.

Capitolul 2, după prezentarea condițiilor cuantice care trebuie îndeplinite în sistemele de particule identice, descrie atomii cu mai mulți electroni, demonstrând rolul fundamental jucat de principiul de excluziune în explicarea proprietăților sistemelor atomice.

În Capitolul 3, sunt argumentate condițiile de formare de către atomi a combinațiilor chimice stabile, precum și modul în care sunt strâns corelate caracteristicile unei molecule, cum sunt distribuția electronică și nivelurile energetice electronice, energiile de legătură, structura spațială.

Capitolul 4 completează descrierea stărilor de mișcare în molecule, pentru a avea imaginea de ansamblu a nivelurilor energetice ale unei structuri moleculare și a aplicațiilor spectroscopice ale acestora.

Capitolul 5 prezintă proprietățile electrice și magnetice ale moleculelor, demonstrând legătura dintre aceste proprietăți și mărimile macroscopice care descriu proprietățile substanței.

Intenția este a face o prezentare simplă din punct de vedere didactic și clară din punct de vedere matematic, evitând utilizarea elementelor de matematică avansată. Fiecare capitol se încheie cu o secțiune care cuprinde întrebări și probleme, parcurgerea acestora fiind călduros recomandată pentru aprofundarea subiectelor prezentate. Autorul a ales această variantă mai puțin obișnuită pentru a propune aplicații legate de curs, pe de o parte, pentru că majoritatea acestora se referă direct la materialul prezentat, iar pe de altă parte, pentru a sugera studenților, mai ales, prin întrebările propuse, posibile direcții de utilizare a cunoștințelor dobândite la această disciplină pentru studiul altor materii sau pe parcursul unor studii aprofundate.

Înțelegerea proprietăților sistemelor atomice este o etapă necesară pentru explicarea proprietăților substanței, deoarece tot ceea ce suntem și tot ceea ce ne înconjoară reprezintă o mulțime de atomi și molecule.

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

În acest capitol, sunt prezentate elemente de bază legate de interacțiunea radiației electromagnetice cu sistemele de particule încărcate, care permit înțelegerea mecanismelor de producere a spectrelor atomilor și moleculelor. Fără a detalia modul în care se fac calculele, deoarece acestea fac subiectul altor discipline, este discutată noțiunea de rată de tranziție și sunt descrise procesele de emisie și absorbție a radiației. Se insistă numai asupra elementelor necesare în capitolele următoare ale acestui curs, făcându-se și o prezentare a clasificării regiunilor spectrului electromagnetic, utilă pentru rezolvarea unor aplicații legate de subiectele acestui capitol, precum și pentru discuția din Capitolul IV.

I-1 Procese de emisie și absorbție a radiației

Pentru explicarea spectrelor de emisie și absorbție ale atomilor și moleculelor, este necesar studiul interacțiunii radiației electromagnetice cu sistemele de particule încărcate. Acesta se face utilizând teoria cuantică. Este binecunoscut că frecvențele liniilor spectrale sunt determinate de energiile nivelurilor energetice ale sistemelor atomice, pe care mecanica cuantică le poate calcula cu suficientă precizie. La tranziția radiativă între două niveluri de energie E_1 și E_2 , este emis sau absorbit un foton cu frecvența egală cu

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (\text{I-1})$$

Frecvențele fotonilor emiși sau absorbiți de un sistem atomic pot lua un ansamblu discret de valori, constituind, astfel, liniile spectrale.

Sistemele atomice sau nucleare pot interacționa cu radiația electromagnetică în trei moduri, o reprezentare schematică fiind cea din Figura I-1. În cele ce urmează, se va face referire numai la atomi, însă doar pentru a simplifica limbajul folosit. Aceasta nu restrânge generalitatea problemei.

- Atomii pot efectua tranziții spontane, dintr-o stare excitată pe o stare de energie mai joasă, prin emisie de fotoni. Acest proces natural, care are loc în absența oricărui câmp extern (orice sistem, în absența unor factori externi, tinde, în mod natural, să ajungă în starea de energie minimă), se numește *emisie spontană* (Figura I-1.a).
- Atomii pot absorbi radiație, la tranziția de pe un nivel energetic pe un altul de energie mai înaltă, sub influența unui câmp electromagnetic aplicat din exterior. Acesta este un proces stimulat sau forțat și se numește *absorbție* (Figura I-1.b).
- Atomii pot emite radiație, la tranziția de pe un nivel energetic pe un altul de energie mai joasă, sub influența aceluiași câmp electromagnetic aplicat din exterior. Acesta este, de asemenea, un proces stimulat și se numește *emisie stimulată* (Figura I-1.c).

O tratare exactă a acestor fenomene presupune utilizarea teoriei cuantice a câmpului electromagnetic, în care câmpul este exprimat prin cuantele sale, fotonii. Totuși, chiar și în câmpuri slabe, densitatea de fotoni este foarte mare. În aceste condiții, numărul fotonilor poate fi tratat ca o variabilă continuă, iar câmpul este descris clasic de către ecuațiile lui Maxwell. Interacțiunea câmpului cu un sistem atomic poate fi abordată atunci printr-o teorie semiclastică, în care câmpul de radiație este descris clasic, iar sistemul atomic este descris cuantic, parametrii săi fiind cuantificați.

Deoarece, în general, într-un proces radiativ un atom emite sau absoarbe un singur foton, influența atomului asupra radiației aplicate, care conține un număr foarte mare de fotoni, poate fi neglijată. Desigur, nici una din aceste presupuneri nu este valabilă în cazul emisiei spontane, care se petrece în absența oricărui câmp aplicat din exterior, pentru a cărei tratare riguroasă este necesară dezvoltarea electrodinamicii cuantice. Mărimi care caracterizează acest proces pot fi găsite însă folosind un argument statistic datorat lui Einstein.

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

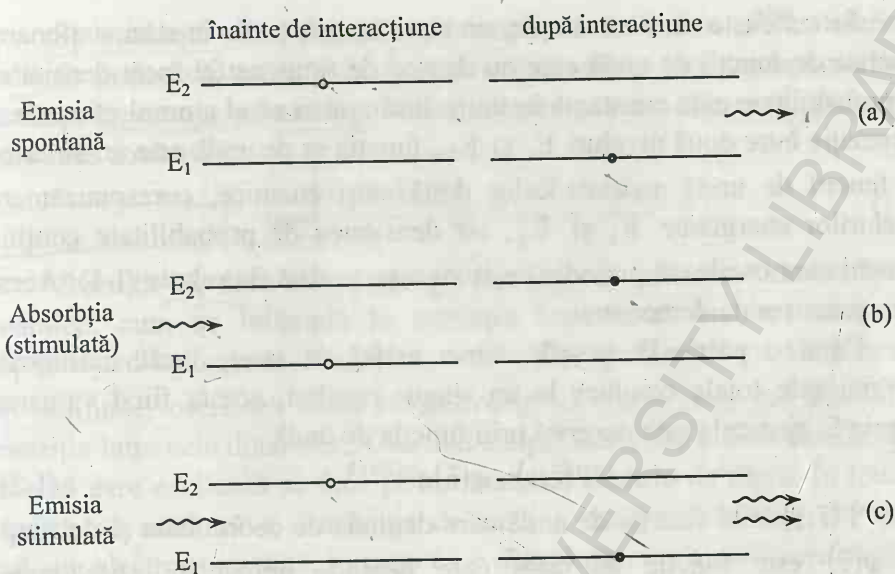


Figura I-1 Reprezentare schematică a proceselor de emisie spontană (a), absorbție (b) și emisie stimulată (c) la tranziția între două niveluri energetice ale unui atom

I-2 Rate de tranziție

Deși frecvențele liniilor spectrale pot fi calculate exact, este cunoscut că nu orice pereche de niveluri energetice corespunde unei linii observate experimental. De asemenea, există diferențe marcante între liniile spectrale în ceea ce privește intensitatea acestora. Pentru a explica aceste aspecte, este necesară introducerea noțiunii de *rată de tranziție*.

O tranziție este caracterizată de *rata de tranziție*, care reprezintă probabilitatea ca un atom aflat pe un nivel energetic să sufere o tranziție pe un alt nivel energetic, în unitatea de timp (adică într-o secundă). Ratele de tranziție se exprimă în unități s^{-1} și pot fi determinate relativ simplu, prin măsurarea probabilității de a detecta, în interval de 1 s, un foton cu frecvența corespunzătoare tranziției respective, deoarece această probabilitate este proporțională cu intensitatea liniei spectrale care însoțește tranziția.

Se cunoaște că, de exemplu, un atom se poate afla în stări staționare, descrise de funcții de undă care nu depind de timp, astfel încât densitatea de probabilitate este constantă în timp. Însă atunci când atomul efectuează o tranziție între două niveluri E_1 și E_2 , funcția sa de undă este un amestec de funcții de undă asociate celor două stări cuantice, corespunzătoare nivelurilor energetice E_1 și E_2 , iar densitatea de probabilitate conține termeni care oscilează periodic cu frecvența ν dată de relația (I-1). Acest lucru este ușor de demonstrat.

Când o particulă se află într-o astfel de stare, încât măsurarea energiei sale totale conduce la un singur rezultat, acesta fiind valoarea proprie E , particula este descrisă prin funcția de undă

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{I-2})$$

unde $\Psi(\vec{r}, t)$ este funcția de undă care depinde de coordonate și de timp, iar $\psi(\vec{r})$ este funcția de undă care depinde numai de coordonate, desemnate prin vectorul de poziție $\vec{r}$. În acest caz, densitatea de probabilitate

$$\Psi^* \Psi = \psi^*(\vec{r}) e^{+iEt/\hbar} \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} = \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (\text{I-3})$$

nu depinde de timp.

Dacă se consideră o particulă aflată într-o astfel de stare, încât măsurarea energiei sale conduce la două rezultate posibile, valoarea proprie E_1 sau valoarea proprie E_2 , funcția de undă care descrie starea particulei este

$$\Psi(\vec{r}, t) = C_1 \psi_1(\vec{r}) e^{-iE_1 t/\hbar} + C_2 \psi_2(\vec{r}) e^{-iE_2 t/\hbar} \quad (\text{I-4})$$

Un exemplu de astfel de particulă este un electron dintr-un atom care efectuează o tranziție de pe un nivel energetic de energie E_1 , pe alt nivel de energie E_2 . În acest caz, densitatea de probabilitate este

$$\Psi^* \Psi = [C_1^* \psi_1^*(\vec{r}) e^{+iE_1 t/\hbar} + C_2^* \psi_2^*(\vec{r}) e^{+iE_2 t/\hbar}] \cdot [C_1 \psi_1(\vec{r}) e^{-iE_1 t/\hbar} + C_2 \psi_2(\vec{r}) e^{-iE_2 t/\hbar}] \quad (\text{I-5})$$

de unde rezultă

$$\begin{aligned} \Psi^* \Psi = & C_1^* C_1 \psi_1^* \psi_1 + C_2^* C_2 \psi_2^* \psi_2 + \\ & + C_2^* C_1 \psi_2^* \psi_1 e^{i(E_2 - E_1)t/\hbar} + C_1^* C_2 \psi_1^* \psi_2 e^{-i(E_2 - E_1)t/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{I-6})$$

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

Se cunoaște că o dependență temporală de forma $e^{\pm i\omega t}$ descrie o oscilație periodică, astfel încât relația (I-6) descrie o funcție care oscilează în timp, frecvența de oscilație fiind determinată de diferența de energie între cele două stări

$$\omega = \frac{|E_2 - E_1|}{\hbar} \Rightarrow \nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (I-7)$$

Rezultă că, dacă atomul se găsește într-un „amestec” de două stări cuantice, cum se întâmplă la tranziția între două niveluri energetice E_1 și E_2 , distribuția sa de sarcină, care este proporțională cu densitatea de probabilitate, oscilează exact cu frecvența fotonului emis sau absorbit la tranziția între cele două stări. Cea mai simplă descriere a unei distribuții de sarcină care oscilează se face prin momentul electric de dipol. În tratarea clasică, se arată că o distribuție de sarcină constantă în timp nu emite radiație electromagnetică, în timp ce o distribuție de sarcină caracterizată de un moment de dipol oscilant emite radiație cu frecvența egală cu frecvența de oscilație a dipolului. De fapt, un dipol oscilant este cea mai eficientă sursă de radiație. Mai mult, formula clasică pentru rata de emisie a energiei de către un dipol oscilant poate fi utilizată pentru a obține formula care descrie ratele de tranziție atomice.

Clasic, se demonstrează că energia electromagnetică emisă prin radiație în unitatea de timp (puterea) de către un dipol este

$$\overline{R} = \frac{4\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} p^2 \quad (I-8)$$

unde p este amplitudinea momentului electric de dipol și ν frecvența de oscilație (ϵ_0 este permitivitatea electrică a vidului și c viteza radiației electromagnetice în vid). Deoarece energia este transportată de fotoni a căror energie este $h\nu$, rata de emisie a fotonilor este

$$R = \frac{\overline{R}}{h\nu} = \frac{4\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 hc^3} p^2 \quad (I-9)$$

Aceasta reprezintă probabilitatea de emisie a unui foton în unitatea de timp și este egală cu probabilitatea ca atomul să efectueze o tranziție în unitatea de timp. Înseamnă că R este și rata de tranziție atomică.

Momentul electric de dipol al unui atom cu un singur electron este

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} \quad (\text{I-10})$$

unde $-e$ este sarcina electronului, iar $\mathbf{r}$ este vectorul de poziție față de nucleul presupus fix, aflat în originea sistemului de coordonate. Momentul electric de dipol este o măsură a distanței de separație dintre centrul distribuției de sarcină electronică și nucleu, aflat în centrul atomului.

În relația (I-10) simbolurile $\mathbf{p}$ și $\mathbf{r}$ sunt de tip „bold”, notațiile de acest tip fiind uzuale în mecanica cuantică pentru mărimile sau operatorii asociați unor parametri dinamici care clasic sunt vectori.

Pentru a obține expresia amplitudinii momentului electric de dipol al atomului atunci când acesta se găsește într-un amestec de două stări, se poate calcula valoarea medie a mărimii momentului de dipol, $\mathbf{p}$, utilizând densitatea de probabilitate cu relația (I-6), în care indicele 1 se referă la starea inițială, iar 2 la starea finală. Rezultatul care interesează nu depinde de valoarea constantelor C_1 și C_2 (acestea pot fi determinate folosind un alt raționament), astfel încât pentru această discuție pot fi luate ambele egale cu 1, iar atunci

$$\Psi^* \Psi = \psi_2^* \psi_2 + \psi_1^* \psi_1 + \psi_1^* \psi_2 e^{i(E_1 - E_2)/\hbar} + \psi_2^* \psi_1 e^{-i(E_1 - E_2)/\hbar} \quad (\text{I-11})$$

Această densitate de probabilitate nu este normată, astfel încât poate fi utilizată doar ca termen de proporționalitate în expresia momentului de dipol mediu. Așadar

$$\mathbf{p} \propto \int \Psi^* (-e\mathbf{r}) \Psi d\tau \propto \int \Psi^* e\mathbf{r} \Psi d\tau \quad (\text{I-12})$$

sau

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \propto \int \psi_2^* e\mathbf{r} \psi_2 d\tau + \int \psi_1^* e\mathbf{r} \psi_1 d\tau + e^{i(E_1 - E_2)/\hbar} \int \psi_1^* e\mathbf{r} \psi_2 d\tau + \\ + e^{-i(E_1 - E_2)/\hbar} \int \psi_2^* e\mathbf{r} \psi_1 d\tau \end{aligned} \quad (\text{I-13})$$

Primii doi termeni din relația de mai sus nu sunt asociați cu un dipol oscilant, de fapt, cele două integrale sunt egale cu zero ($|\psi_{1,2}|^2$ este funcție simetrică în jurul originii, $\mathbf{r}$ este antisimetrică, astfel încât $\int \mathbf{r} |\psi_{1,2}|^2 d\tau = 0$). În schimb, ultimii doi termeni conțin fiecare o exponențială complexă, a căror dependență de timp este caracteristică oscilațiilor cu frecvența

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{|E_2 - E_1|}{\hbar} = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (\text{I-14})$$

Cei doi termeni descriu oscilațiile valorii medii a momentului electric de dipol, amplitudinea acestor oscilații fiind dată de integrala din oricare din termeni. Rezultă că amplitudinea momentului electric de dipol oscilant este proporțională cu

$$p_{21} = \left| \int \psi_2^* \mathbf{e} r \psi_1 d\tau \right| \quad (\text{I-15})$$

care reprezintă elementul de matrice al momentului electric de dipol, la tranziția între starea inițială 1 și starea finală 2. Această mărime depinde de proprietățile atomului atât în starea inițială, prin ψ_1 , cât și în cea finală, prin ψ_2^* .

Considerând în relația (I-9) că $\mathbf{p}$ este proporțional cu p_{21} , se obține rata de tranziție

$$R \propto \frac{\nu^3 p_{21}^2}{\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (\text{I-16})$$

Raționamentul folosit aici este parțial clasic. În tratarea cuantică, se obține același rezultat, cu diferența că este determinată exact constanta de proporționalitate numerică

$$R = \frac{16\pi^3 \nu^3 p_{21}^2}{3 \epsilon_0 \hbar c^3} \quad (\text{I-17})$$

Aceeași ecuație poate fi dedusă în mod riguros, utilizând teoria electrodinamicii cuantice, care descrie cuantificarea proprietăților câmpului electromagnetic. Deși rezultatul obținut este același, electrodinamica cuantică oferă o imagine mai completă a emisiei fotonilor de către atomi. În particular, explică modul în care atomii care emit radiație se află într-un „amestec” de stări. Aceasta se datorează unui fenomen de rezonanță la interacțiunea atomului cu un câmp electromagnetic, în care oscilații cu frecvență adecvată ale câmpului induc oscilații, cu aceeași frecvență, ale distribuției de sarcină din atom și apoi emisie de radiație electromagnetică având aceeași frecvență. Acest proces este reprezentat schematic în Figura I-2.

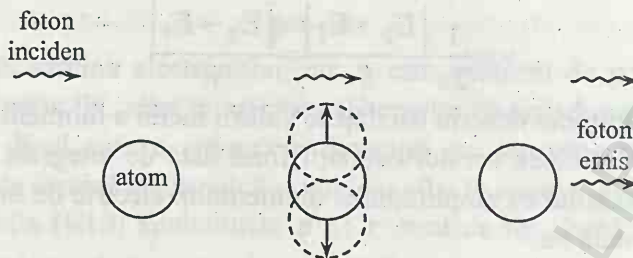


Figura I-2 Ilustrare schematică a emisiei unui foton de către un atom

Emisia fotonilor de către un atom, sub acțiunea fotonilor unui câmp electromagnetic aplicat din exterior, se numește emisie stimulată. Atomii însă emit radiație și în absența unui câmp aplicat, prin fenomenul numit emisie spontană. Electrodinamica cuantică arată că emisia spontană are loc deoarece în vecinătatea unui atom există întotdeauna un câmp electromagnetic, chiar dacă acesta nu este aplicat din exterior! Explicația provine din faptul că energia câmpului electromagnetic este cuantificată, depinzând, pentru orice valoare a frecvenței, de numărul fotonilor cu acea frecvență. Ca orice sistem cu energie cuantificată, câmpul electromagnetic are o energie de zero, dată de cuanta minimă de energie. Electrodinamica cuantică arată că energia de zero a câmpului electromagnetic este diferită de zero, astfel încât pentru orice valoare a frecvenței există întotdeauna oscilații ale câmpului care să inducă oscilații ale distribuției de sarcină și să conducă la emisia spontană de radiație de către un atom. Așadar, din punct de vedere calitativ, emisia spontană și emisia stimulată sunt procese similare. În cazul emisiei spontane, câmpul electromagnetic din vecinătatea atomului se află în starea energetică „de zero”. În cazul emisiei stimulate, este aplicat un câmp suplimentar, astfel încât câmpul electromagnetic din vecinătatea atomului se află într-o stare de energie mai ridicată. Cu cât sunt mai intense oscilațiile câmpului, cu atât probabilitatea ca atomul să emită stimulată este mai mare.

Din acest raționament, rezultă că rata de tranziție pentru emisia stimulată este proporțională cu intensitatea câmpului electromagnetic aplicat. Pentru câmpuri intense, aceasta devine foarte mare, iar atomul radiază foarte eficient. Acest proces are consecințe importante în aplicații practice, stând la baza funcționării laserilor.

Rata de tranziție descrișă de relația (I-17) depinde numai de funcțiile proprii atomice, fiind independentă de aplicarea sau nu a unui câmp electromagnetic extern. Relația (I-17) este confirmată, cu o precizie suficient de bună, de măsurători experimentale.

I-3 Reguli de selecție

Teoria cuantică permite calculul ratelor de tranziție, utilizând funcțiile de undă ale atomilor aflați în diferite stări cuantice. Însă nu orice tranziție între două niveluri energetice este posibilă, ci numai acele tranziții pentru care rata de tranziție este diferită de zero. După cum rata de tranziție este sau nu diferită de zero, tranzițiile radiative se clasifică în două categorii, tranziții permise, pentru care $R \neq 0$, și tranziții interzise, pentru care $R = 0$.

Rata de tranziție este sau nu diferită de zero, după cum integrala din elementul de matrice al momentului de dipol, din formula (I-15), este sau nu diferită de zero, iar aceasta depinde de perechea de funcții de undă ψ_1 și ψ_2 . Funcțiile de undă conțin numere cuantice, de unde rezultă așa-numitele *reguli de selecție*. Regulile de selecție sunt un set de condiții, îndeplinite de numerele cuantice din expresiile funcțiilor de undă corespunzătoare nivelurilor energetice inițial și final, astfel încât elementul de matrice al momentului de dipol se anulează atunci când este calculat cu perechi de funcții de undă, ale căror numere cuantice contravin acestor condiții. Sunt permise numai acele tranziții pentru care se respectă regulile de selecție.

De exemplu, pentru atomul cu un singur electron, descris în prima parte a acestei discipline, sunt cunoscute regulile de selecție pentru numărul cuantic orbital

$$\Delta l = \pm 1 \quad (I-18)$$

și numărul cuantic intern

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (I-19)$$

Pentru atomii cu mai mulți electroni, sunt cunoscute reguli asemănătoare, dar nu toate sistemele atomice și toate tipurile de niveluri sunt caracterizate de aceleași numere cuantice, astfel încât regulile de selecție depind de natura sistemului atomic și a nivelurilor energetice.

Din punct de vedere fizic, regulile de selecție se datorează proprietăților de simetrie ale distribuției oscilante de sarcină electrică a atomului. Atomul nu poate emite sau absorbi radiație decât dacă momentul electric de dipol al distribuției de sarcină electronică oscilează. O analogie clasică a acestui mecanism este o antenă, de dimensiune foarte mică, conectată, la mijlocul distanței dintre capete, la o sursă de alimentare în curent alternativ de frecvență mare, ca în Figura I-3.

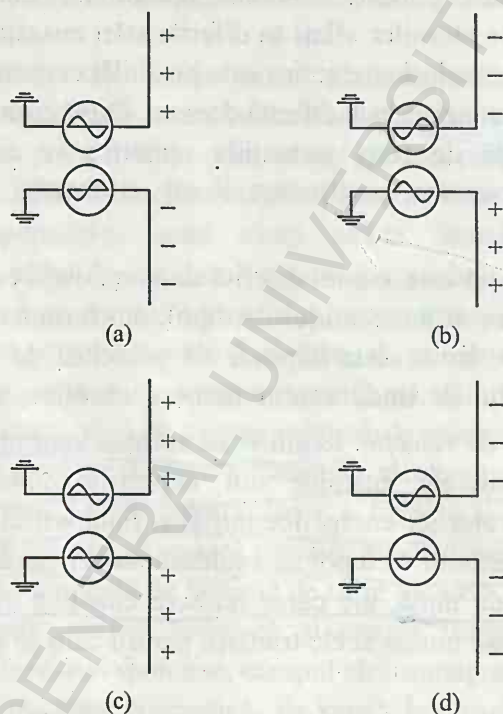


Figura I-3 Antene alimentate în opoziție de fază (diagramele (a), (b)) și în fază (diagramele (c), (d)), cu distribuția de sarcină la un moment inițial (diagramele (a), (c)) și după o semiperioadă (diagramele (b), (d))

Dacă cei doi conectori (care fac legătura de la sursă la antenă) sunt alimentați în opoziție de fază, astfel încât sarcina intră în unul din capetele antenei, în același timp, în care iese din celălalt capăt, antena radiază eficient. În schimb, dacă cei doi conectori sunt alimentați în opoziție de

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

fază, astfel încât sarcina intră sau iese simultan prin ambele capete, antenna practic nu radiază.

Matematic, regulile de selecție sunt determinate de proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice, adică de simetria funcțiilor de undă utilizate pentru calculul elementului de matrice. Pentru un sistem atomic, care prin simetria sa se încadrează într-un anumit grup, se obțin reguli de selecție specifice. O proprietate generală, valabilă în orice sistem atomic pentru radiația de dipol electric, este regula de conservare a spinului, fiind permise tranziții numai între stări cu același spin (sau aceeași multiplicitate de spin).

Valorile ratelor de tranziție permise pot varia mult de la o tranziție la alta și de la un sistem atomic la altul. De exemplu, pentru tranziția atomului de hidrogen din prima stare excitată pe starea fundamentală, rata de tranziție este $R \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$. Aceasta înseamnă că în aproximativ 10^{-8} s probabilitatea de producere a tranziției este egală cu 1. De aici, rezultă că *timpul de viață al stării excitate* τ , care este dat de relația

$$\tau = \frac{1}{R} \quad (\text{I-20})$$

este

$$\tau = \frac{1}{R} \sim 10^{-8} \text{ s}$$

Datorită factorului v^3 din (I-17), R ia valori într-un interval destul de larg, însă valoarea dată ca exemplu, 10^{-8} s^{-1} , este tipică pentru ordinul de mărime al ratelor de tranziție atomice permise, iar nivelurile cărora le corespund astfel de valori sunt numite *niveluri radiative*.

Este important însă de reținut că așa-numitele tranziții interzise nu sunt, de fapt, total interzise. Rata de tranziție nu este niciodată egală exact cu zero, deoarece chiar dacă emisia și absorbția de radiație prin mecanismul de dipol electric este interzisă, există și alte mecanisme prin care atomii pot emite sau absorbi radiație, numai că acestea sunt foarte puțin probabile, astfel încât rata de tranziție este foarte mică.

Dacă o tranziție radiativă nu se poate realiza prin mecanism de dipol electric, există o probabilitate foarte redusă (mai mică cu un factor de ordinul 10^4) ca tranziția să aibă loc printr-un mecanism de dipol magnetic

(oscilația momentului magnetic de dipol poate conduce la emisia de radiație). Tranziții radiative pot avea loc, de asemenea, cu probabilitate foarte mică (tipic redusă cu un factor de ordinul 10^6) datorită emisiei de radiație de către un moment electric de cuadrupol.

Rezultă că *regulile de selecție nu interzic total tranzițiile care nu sunt în acord cu acestea, ci specifică numai că astfel de tranziții sunt foarte puțin probabile*. Liniile spectrale rezultate în urma tranzițiilor care contravin regulilor de selecție nu sunt observate experimental, sau sunt observate, dar au intensități foarte mici.

Dacă un atom este excitat pe o stare de pe care nu poate reveni pe stări de energie mai joasă decât prin una din aceste tranziții foarte puțin probabile, atomul poate rămâne pe această stare un interval de timp apreciabil (de ordinul 10^{-2} s până la câteva secunde), față de timpul de viață de 10^{-8} s corespunzător unei rate de tranziție tipice de ordinul 10^8 s⁻¹. O astfel de stare excitată este o *stare metastabilă*, iar emisia întârziată a fotonilor este o formă de *fosforescență* (a se vedea paragraful IV-4-3). În practică, se poate pune în evidență, mai ales, fosforescența moleculelor, fosforescența atomilor fiind observată rar (metastabilii atomilor pot fi pierduți ușor în ciocniri cu pereții incintei în care se află gazul studiat).

I-4 Coeficienții Einstein

O analiză privind procesele de emisie și absorbție a radiației de către un sistem atomic, făcută prima dată de Einstein, în 1917, demonstrează că cele trei procese radiative prezentate în paragraful I-1 sunt legate cantitativ. Această analiză stă la baza explicării funcționării unui dispozitiv de importanță majoră în aplicațiile fizicii, și anume laserul. LASER este acronimul pentru *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, iar MASER este sistemul corespunzător laserului care operează în domeniul microunde al spectrului radiației electromagnetice.

Se consideră un sistem de atomi identici, care interacționează slab, aflați în echilibru termic la temperatura T . Se presupune că sistemul interacționează cu o radiație electromagnetică, cu care se află în echilibru termic la aceeași temperatură T . În acest caz, distribuția spectrală a radiației electromagnetice, în funcție de frecvență și temperatură, este dată

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

de relația care descrie radiația corpului negru. Legea lui Planck pentru densitatea energetică spectrală a radiației de echilibru (radiația corpului negru) este

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (\text{I-21})$$

Pentru simplitate se presupune că fiecare atom are numai două niveluri energetice, E_1 și E_2 . Aceasta este echivalent cu a considera că numai cele două niveluri de cea mai joasă energie sunt populate în mod semnificativ, ceea ce este adevărat în majoritatea cazurilor. În Figura I-4, sunt reprezentate nivelurile E_1 și E_2 , împreună cu cele trei tranziții posibile datorate emisiei și absorbției de radiație de către atomii aflați în stările 1 și 2.

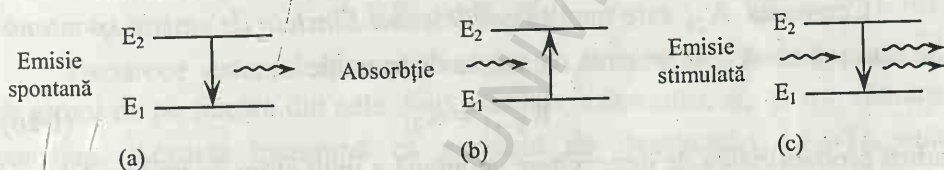


Figura I-4 Diagrama tranzițiilor între două stări energetice ale unui sistem de atomi identici, care conduc la emisie spontană (a), absorbție (b) și emisie stimulată (c)

Atomii emit și absorb fotoni cu energia

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{I-22})$$

Numărul relativ de atomi din unitatea de volum este dat de legea de distribuție Boltzmann, care descrie numărul de particule aflate pe o stare cuantică de energie E , într-un sistem în echilibru termic la temperatura T . Funcția de distribuție Boltzmann poate fi scrisă sub forma unei relații de proporționalitate

$$n(E) \propto A(T) g(E) e^{-E/KT} \quad (\text{I-23})$$

în care $n(E)$ este numărul de atomi din unitatea de volum aflați pe nivelul de energie E , $A(T)$ este un factor care depinde de temperatură, același pentru toate nivelurile, iar $g(E)$ este ponderea statistică sau gradul de degenerare al nivelului cu energia E . *Factorul Boltzmann*, care descrie raportul dintre

CAPITOLUL I

numărul de atomi din unitatea de volum aflați pe nivelul de energie E_1 și, respectiv, E_2 , se obține din relațiile (I-22) și (I-23) sub forma

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{(E_2 - E_1)/KT} = \frac{g_1}{g_2} e^{h\nu/KT} \quad (\text{I-24})$$

Un atom aflat în starea 2 se poate dezexcita spontan, trecând pe starea 1, cu emisia unui foton de energie $h\nu$. Numărul de dezexcitări spontane în unitatea de timp este proporțional cu numărul de atomi n_2 aflați în starea 2, astfel încât se poate scrie

$$n_{21}^{\text{sp}} = \frac{\text{număr dezexcitări spontane } (2 \rightarrow 1)}{\text{timp}} = A_{21} n_2 \quad (\text{I-25})$$

n_{21}^{sp} reprezintă, în același timp, și numărul de fotoni emiși spontan în unitatea de timp, la dezexcitarea atomilor de pe nivelul 2 pe nivelul 1.

Constanta A_{21} este numită *coeficientul Einstein de emisie spontană*. Se observă că A_{21} reprezintă chiar rata de tranziție

$$R_{2 \rightarrow 1}^{\text{sp}} = A_{21} \quad (\text{I-26})$$

adică probabilitatea de dezexcitare spontană a unui atom de pe nivelul 2 pe nivelul 1, în unitatea de timp. A_{21} se exprimă în unități s^{-1} .

Un atom aflat în starea 2 poate fi și stimulat să efectueze o tranziție radiativă pe nivelul inferior 1, de către un foton al câmpului de radiație, de energie $h\nu$. Numărul de dezexcitări stimulate în unitatea de timp este proporțional, pe de o parte, cu numărul de atomi n_2 care pot fi stimulați să emită radiație, iar pe de altă parte, cu numărul de fotoni, fiecare având energia $h\nu$, din unitatea de volum a câmpului de radiație. Deoarece densitatea de fotoni este, la rândul ei, proporțională cu densitatea energetică spectrală $\rho(\nu)$, se poate scrie

$$n_{21}^{\text{st}} = \frac{\text{număr dezexcitări stimulate } (2 \rightarrow 1)}{\text{timp}} = B_{21} n_2 \rho(\nu) \quad (\text{I-27})$$

unde n_{21}^{st} reprezintă, în același timp, numărul de fotoni emiși stimulat în unitatea de timp, la dezexcitarea atomilor de pe nivelul 2 pe nivelul 1.

B_{21} este numit *coeficientul Einstein de emisie stimulată* corespunzător frecvenței ν . Din (I-27) rezultă că B_{21} nu mai reprezintă rata de tranziție, aceasta fiind egală cu

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIȚIA

$$R_{2 \rightarrow 1}^{st} = B_{21} \rho(\nu) \quad (I-28)$$

Printr-un raționament asemănător, numărul de procese de absorbție în unitatea de timp, care produc tranziții ale atomilor din starea 1 în starea 2, este proporțional cu numărul n_1 de atomi care pot fi stimulați să absoarbă fotoni de energie $h\nu$ și cu densitatea energetică spectrală a câmpului electromagnetic

$$n_{12}^{abs} = \frac{\text{număr absorbții } (1 \rightarrow 2)}{\text{timp}} = B_{12} n_1 \rho(\nu) \quad (I-29)$$

unde n_{12}^{abs} reprezintă și numărul de fotoni absorbiți în unitatea de timp, la excitarea atomilor de pe nivelul 1 pe nivelul 2.

Coeficientul de proporționalitate B_{12} este numit coeficientul Einstein de absorbție corespunzător frecvenței ν . Rata de tranziție este dată de

$$R_{1 \rightarrow 2}^{abs} = B_{12} \rho(\nu) \quad (I-30)$$

Deoarece sistemul de atomi se găsește în echilibru termic, numărul de atomi de pe fiecare din cele două stări ale sistemului, n_1 și n_2 , rămâne constant. Aceasta înseamnă că numărul de dezexcitări ($2 \rightarrow 1$), atât spontane, cât și stimulate, efectuate într-un anumit interval de timp, este exact același cu numărul excitărilor ($1 \rightarrow 2$), prin absorbție, în același interval de timp, adică

$$\frac{\text{număr dezexcitări } (2 \rightarrow 1)}{\text{timp}} = \frac{\text{număr excitări } (1 \rightarrow 2)}{\text{timp}} \quad (I-31)$$

sau

$$n_{21}^{st} + n_{21}^{st} = n_{12}^{abs} \quad (I-32)$$

de unde

$$A_{21} n_2 + B_{21} n_2 \rho(\nu) = B_{12} n_1 \rho(\nu) \quad (I-33)$$

Înlocuind convenabil relațiile (I-21) și (I-24) în (I-33), se obțin următoarele relații

$$\frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} = 1 \quad (I-34)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad (I-35)$$

Relațiile (I-34) și (I-35) au fost găsite prima dată de Einstein, motiv pentru care cei trei coeficienți A și B sunt cunoscuți drept coeficienții Einstein. Relațiile nu oferă direct valorile coeficienților Einstein, ci doar raporturile dintre aceștia. Dar cum coeficientul de emisie spontană A_{21} poate fi calculat prin metodele mecanicii cuantice, conform descrierii din paragraful I-2, ceilalți doi coeficienți pot fi obținuți apoi din aceste relații.

Cu notațiile din acest paragraf, se poate face o completare privind paragraful I-2, în care se menționa că relația (I-17) este confirmată, cu o precizie suficient de bună, de măsurători experimentale, mai exact măsurători ale intensităților liniilor spectrale. *Intensitatea unei linii spectrale* reprezintă puterea radiației emise sau absorbite în unitatea de volum la tranziția între două niveluri energetice, de unde rezultă că este proporțională cu numărul fotonilor emiși sau absorbiți în unitatea de volum, înmulțit cu energia unui foton. Dacă se ia ca exemplu linia rezultată prin emisia spontană la tranziția $2 \rightarrow 1$, intensitatea acesteia este

$$I_{2 \rightarrow 1} \propto n_{21}^{\text{sp}} h\nu \quad (\text{I-36})$$

de unde rezultă că intensitatea este proporțională cu populația nivelului de pe care se face tranziția și cu probabilitatea de tranziție spontană

$$I_{2 \rightarrow 1} \propto A_{21} n_2 h\nu \quad (\text{I-37})$$

Măsurători absolute ale intensităților liniilor spectrale sunt dificil de realizat, fiind utilizate frecvent intensitățile relative. Dacă se consideră două linii emise la tranzițiile $i \rightarrow k$ și $j \rightarrow l$ ale unui sistem atomic, intensitatea relativă este

$$\frac{I_{i \rightarrow k}}{I_{j \rightarrow l}} = \frac{A_{ik} n_i h\nu_{ik}}{A_{jl} n_j h\nu_{jl}} \quad (\text{I-38})$$

Relațiile (I-34) și (I-35) prezintă un interes fizic deosebit. Pe de o parte, în cazul nivelurilor nedegenerate, pentru care $g_1 = g_2 = 1$, din (I-34) rezultă

$$B_{12} = B_{21} \quad (\text{I-39})$$

adică probabilitatea de absorbție este egală cu probabilitatea de emisie stimulată. Oricum, indiferent de natura nivelurilor, cei doi coeficienți au valori comparabile.

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIȚIA

Pe de altă parte, din (I-35) rezultă că raportul dintre coeficientul de emisie spontană și cel de emisie stimulată variază proporțional cu ν^3 . Aceasta înseamnă, de exemplu, că pentru diferențe de energie între cele două stări din ce în ce mai mari, emisia spontană devine din ce în ce mai probabilă în raport cu emisia stimulată. Ecuația (I-17) arată că factorul ν^3 este prezent în raportul (I-35) deoarece A_{21} este proporțional cu ν^3 , așa cum rezultă din (I-26).

Este ușor de arătat că raportul dintre probabilitatea A_{21} de emisie spontană și probabilitatea $B_{21}\rho(\nu)$ de emisie stimulată este

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/KT} - 1 \quad (\text{I-40})$$

ceea ce arată că pentru atomi în echilibru termic cu radiația, în cazul când $h\nu \gg KT$, emisia spontană este mult mai probabilă (ordine de mărime diferență) față de emisia stimulată. Cum această condiție este valabilă în cazul tranzițiilor electronice atât pentru atomi, cât și pentru molecule, emisia stimulată poate fi neglijată în aceste tranziții. Cu toate acestea, emisia stimulată este semnificativă în cazul în care $h\nu \cong KT$ și poate deveni procesul dominant dacă $h\nu \ll KT$. Ultima condiție se aplică, în condiții normale de temperatură (temperatura camerei), tranzițiilor atomice din domeniul microunde al spectrului electromagnetic, unde ν este relativ mic.

Elementele descrise mai sus permit înțelegerea funcționării laserilor și maserilor. În general, raportul dintre rata de emisie și rata de absorbție poate fi scris ca $n_2 R_{2 \rightarrow 1} / n_1 R_{1 \rightarrow 2}$, sau

$$\frac{\text{rata de emisie}}{\text{rata de absorbție}} = \frac{A_{21}n_2 + B_{21}n_2\rho(\nu)}{B_{12}n_1\rho(\nu)} = \left[1 + \frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} \right] \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{I-41})$$

Pentru niveluri energetice pentru care $E_2 - E_1 \ll KT$, sau $h\nu \ll KT$, relația (I-40) arată că al doilea termen din paranteză în (I-41) este $\ll 1$ și se poate neglija, astfel încât

$$\frac{\text{rata de emisie}}{\text{rata de absorbție}} \cong \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{I-42})$$

Acest rezultat este general, în sensul că nu depinde de echilibrul termic al sistemului. În cazul unui sistem în echilibru termic, pentru care se

aplică factorul Boltzmann, este de așteptat ca $n_2 < n_1$. Însă, în condiții de neechilibru este permisă, în principiu, orice valoare a raportului (I-40). Dacă poate fi găsită o modalitate de a inversa modul normal de populare al stărilor, astfel încât să se obțină $n_2 > n_1$, atunci rata de emisie depășește rata de absorbție. Aceasta înseamnă că radiația aplicată cu frecvența $\nu = (E_2 - E_1)/h$ este *amplificată* în intensitate în urma interacțiunii cu atomii, astfel încât intensitatea radiației emergente depășește intensitatea radiației incidente. Desigur, un astfel de proces reduce populația nivelului superior până la restabilirea echilibrului. Pentru a putea susține procesul trebuie utilizate metode de menținere a *inversiunii de populație* între cele două stări. Dispozitivele care realizează aceasta sunt numite laseri sau maseri, după domeniul spectrului electromagnetic în care operează.

În momentul de față, există o largă varietate de laseri, laseri cu mediu activ gazos, cu lichid sau solid, care acoperă diverse regiuni ale spectrului electromagnetic, cu aplicații în radioastronomie, spectroscopie în microunde, fotografie, holografie, biofizică, stocare de informații, telemetrie, magnetometrie, comunicații etc.

I-5 Aplicații. Spectrul radiației electromagnetice.

Clasificare și unități

Radiația electromagnetică este caracterizată prin două proprietăți, amplitudine și periodicitate. Cea de a doua proprietate poate fi exprimată prin trei mărimi, lungime de undă λ , număr de undă $\tilde{\nu}$ și frecvență ν , legate între ele prin relațiile

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{I-43})$$

unde c este viteza luminii în vid.

Aceste mărimi pot fi exprimate și în energie a fotonilor (cuantele radiației), plecând de la

$$E = h\nu \quad (\text{I-44})$$

Intervalul spectral cel mai important în spectroscopie este cuprins între $10^2 - 10^{10}$ Å. Fiind vorba de un interval larg, în practică sunt utilizate mai multe unități de măsură pentru a descrie diferitele regiuni spectrale, în

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

special, pentru lungimea de undă a radiației λ . De exemplu, în spectroscopia de absorbție λ este exprimată în regiunea IR (infraroșu) în micrometri (μm), iar în regiunea UV (ultraviolet) în nanometri (nm) sau Angström ($\text{\AA}$).

Numărul de undă $\tilde{\nu}$, este exprimat, în general, în cm^{-1} , frecvența este exprimată, de obicei, în unități SI, Hertz (Hz) sau s^{-1} , iar energia fotonilor este exprimată în unități adecvate în fizica cuantică, adică eV. Constantele necesare pentru conversia unităților de măsură sunt prezentate în Anexă.

Schema din Figura I-5 prezintă o clasificare a regiunilor spectrale, după ordinele de mărime ale celor patru mărimi de mai sus. Este important de reținut că regiunile spectrale nu sunt delimitate exact, în unele clasificări apar uneori diferențe de o unitate în ordinele de mărime, însă schema prezentată oferă o imagine de ansamblu utilă, cu un algoritm simplu în care diferențele între regiunile spectrale sunt de două ordine de mărime.

Tabelul I-1 prezintă tehnicile spectroscopice corespunzătoare diferitelor regiuni spectrale, precum și procesele, din sistemele atomice, cărora le sunt asociate.

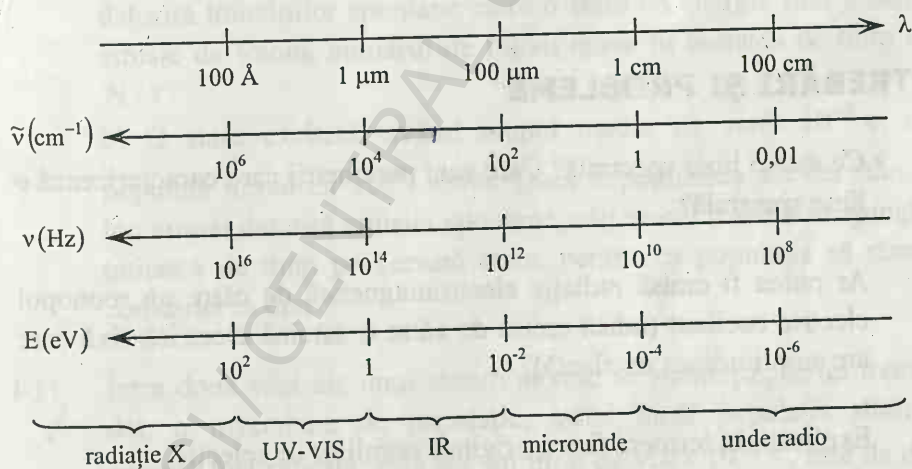


Figura I-5 Clasificarea regiunilor spectrului electromagnetic

CAPITOLUL I

Tabel I-1 Regiunile spectrului electromagnetic și tehnicile spectroscopice corespunzătoare

Radiația ($E = h\nu$)	Efectele asupra atomilor și moleculelor	Tehnica ce se bazează pe aceste efecte
unde radio	tranziții între niveluri energetice nucleare	spectroscopia RMN
microunde	tranziții între niveluri energetice moleculare de rotație	spectroscopia de rotație
IR	tranziții între niveluri energetice moleculare de oscilație	spectroscopia IR și Raman
UV-VIS	tranziții între niveluri energetice electronice	spectroscopia UV-VIS
radiația X	1) absorbție cu scoatere de electroni de pe păturile interioare 2) reflexie	spectroscopia fotoelectronilor de radiație X (XPS, EXAFS, XANES) difracția radiației X

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

- I-1. Ce este o linie spectrală? Care sunt parametrii care caracterizează o linie spectrală?
- I-2. Ar putea fi emisă radiație electromagnetică de către un monopol electric oscilant (adică emisă de către o sarcină electrică fixă care are amplitudinea oscilantă)?
- I-3. Explicați, în termeni fizici, originea regulilor de selecție.
- I-4. Toți atomii unei anumite specii au nevoie de același interval de timp pentru a efectua o tranziție între o anumită pereche de niveluri? Argumentați.

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

- I-5. Care sunt ordinele de mărime ale timpului de viață pentru starea fundamentală și pentru stările excitate ale atomilor? 10^{-8} s.
- I-6. Care este relația dintre emisia spontană și emisia stimulată?
- I-7. Care sunt dimensiunile coeficienților Einstein A și B?
- I-8. Este întotdeauna adevărat că populația nivelurilor unui sistem atomic scade odată cu creșterea energiei acestora?
- I-9. Faceți o discuție privind ordinele de mărime ale coeficienților Einstein A și B.
- I-10. Numărul N de atomi, aflați într-o stare excitată cu timpul mediu de viață τ , variază în timp după relația $N = N_0 e^{-t/\tau}$, unde N_0 este numărul inițial de atomi (la $t=0$).
- a) Demonstrați că, dacă populația stării excitate se modifică numai datorită tranzițiilor spontane către o stare de energie mai joasă, cu emisie de fotoni, numărul de fotoni emiși în unitatea de timp este N/τ .
- b) O stare excitată, având timpul mediu de viață 10^{-8} s, este populată inițial cu 10^{16} atomi. Dacă depopularea acestei stări are loc numai datorită emisiei spontane, câți atomi trebuie să ajungă în unitatea de timp pe această stare, pentru ca populația să rămână constantă în timp?
- I-11. ✓ Între două stări ale unui sistem atomic se stabilește, la un moment dat, o inversiune de populație, astfel încât populația stării de energie mai ridicată, care are un timp de viață 10^{-6} s, este de două ori mai mare față de populația stării de energie mai joasă. Începând din acest moment, populațiile celor două stări se modifică numai datorită emisiei spontane. Cât timp se menține inversiunea de populație?

CAPITOLUL I

- I-12. Un sistem de atomi în echilibru termic are ocupate numai starea fundamentală, notată 1, având energia E_1 și populația n_1 , și prima stare excitată, notată 2, având energia E_2 și populația n_2 . În urma interacțiunilor dintre atomii din sistem, au loc tranziții între cele două stări, dar *fără* emisie sau absorbție de fotoni. Arătați că raportul dintre probabilitatea unei tranziții $2 \rightarrow 1$ și cea a unei tranziții $1 \rightarrow 2$ este $e^{(E_2 - E_1)/KT}$.
- I-13. Se consideră un sistem de atomi identici, pentru care diferența de energie între singurele două stări ocupate este $h\nu$. Atomii interacționează cu o radiație electromagnetică, cu care sunt în echilibru termic la temperatura T . Arătați că, dacă $h\nu/KT \ll 1$ (a) numărul proceselor de absorbție în unitatea de timp este mult mai mare decât al celor de emisie spontană și (b) populația celor două stări este practic aceeași, iar dacă $h\nu/KT \gg 1$ (c) numărul proceselor de absorbție în unitatea de timp este egal cu al celor de emisie spontană, însă (d) populația stării de energie mai joasă este mult mai mare decât populația stării de energie mai ridicată.
- I-14. Se consideră un atom pentru care $B_{10} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ m}^3 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-3}$. Determinați timpul de viață corespunzător tranziției $1 \rightarrow 0$, pentru radiația cu lungimea de undă (a) $5500 \text{ \AA}$ (vizibil) și (b) $550 \text{ \AA}$ (UV).
- I-15. Fotonii emiși de o stație radio care operează la 710 KHz sunt în echilibru termic cu mediul înconjurător la temperatura 300 K . Care este raportul dintre numărul proceselor de emisie stimulată și al celor de emisie spontană?
- I-16. Pentru ce valoare a frecvenței, numărul proceselor de emisie spontană în unitatea de timp, dintr-un sistem de atomi în echilibru termic la temperatura 300 K , este egal cu cel al proceselor de emisie stimulată?

INTERACȚIUNEA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAȚIA

I-17. a) Care este raportul dintre numărul proceselor de emisie stimulată și emisie spontană la dezexcitarea între două stări ale unui sistem de atomi care emite radiație vizibilă (fotoni la 2 eV) și se află în echilibru termic cu acea radiație la temperatura de 300 K și, respectiv, 30000 K? Discutați valorile obținute.

b) Care este acest raport pentru un sistem de atomi de hidrogen aflat la temperatura de 300 K și, respectiv, 3 K, care emite unde radio de 21 cm? Discutați valorile obținute.

Observație: Nivelul fundamental al atomului de hidrogen prezintă o așa-numită structură hiperfină, fiind, de fapt, un dublet. Cele două niveluri, foarte apropiate ca energie, rezultă din interacțiunea spinilor electronului și protonului (nucleului). În starea de energie mai ridicată, spinii sunt paraleli, iar în cea de energie mai joasă spinii sunt antiparaleli. Diferența de energie între cele două niveluri de structură hiperfină corespunde unui foton din domeniul radio cu lungimea de undă 21 cm. Hidrogenul fiind cel mai abundent element din univers, radiațiile din domeniul radio cu $\lambda = 21$ cm reprezintă cea mai intensă „linie” observată de radioastronomi.

I-18. Un laser cu CO_2 produce radiație în domeniul IR, „centrată” la lungimea de undă $9,4 \mu\text{m}$. $\frac{h\nu}{kT} = 5,1$

a) Care este raportul dintre populațiile celor două niveluri implicate în emisia radiației de $9,4 \mu\text{m}$, atunci când moleculele CO_2 se află în echilibru termic la temperatura 300 K?

b) Care este, în acest caz, raportul dintre numărul proceselor de emisie stimulată și al celor de emisie spontană? 0,196

I-19. Determinați, cu aproximație, raportul dintre probabilitatea de emisie spontană și cea de emisie stimulată, la temperatura camerei, pentru (a) domeniul radiației X al spectrului electromagnetic, (b) domeniul vizibil, (c) domeniul microunde.

- I-20. Un atom are trei niveluri energetice, notate, în ordinea crescătoare a energiei, cu 1, 2 și 3.
- a) Care este raportul intensităților liniilor spectrale cu lungimea de undă 500 nm, emisă la tranziția $3 \rightarrow 2$, având timpul de viață $2 \cdot 10^{-8}$ s și, respectiv, 250 nm, emisă la tranziția $3 \rightarrow 1$, având timpul de viață $5 \cdot 10^{-7}$ s?
- b) Care este acest raport în cazul în care linia cu lungimea de undă 500 nm este emisă la tranziția $2 \rightarrow 1$, având timpul de viață $8 \cdot 10^{-2}$ s?
- I-21. Demonstrați că tranzițiile între nivelurile energetice ale atomilor conduc la emisia de radiație, în principal, în domeniul vizibil și UV. Ce puteți spune despre tranzițiile între nivelurile electronice ale moleculelor?
- I-22. Calculați, în unități eV, energia corespunzătoare lungimilor de undă (a) 220 nm, (b) 7,2 μm , numerelor de undă (c) 2100 cm^{-1} , (d) 34000 cm^{-1} .
- ~~I-23.~~ Se consideră radiația cu lungimile de undă (a) 0,4 mm, (b) 0,1 cm, (c) 2 μm , (d) 10 μm , (e) 1000 Å, (f) 5000 Å. Căror regiuni spectrale le aparțin aceste lungimi de undă?

ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

Cel mai simplu sistem atomic este atomul cu un electron. Acesta este în același timp și cel mai important sistem atomic, nu numai pentru că, istoric, atomul de hidrogen a fost primul sistem pentru care a fost aplicată și verificată teoria lui Schrödinger, care a demonstrat validitatea și necesitatea descrierii cuantice a sistemelor atomice, dar și pentru că teoria Schrödinger pentru atomul cu un electron constituie baza descrierii atomilor cu mai mulți electroni și, de asemenea, a nucleelor și moleculelor.

Atomul cu un electron este cel mai simplu sistem legat care există în natură, iar unele din rezultatele privind proprietățile remarcabile ale acestui sistem atomic, obținute în descrierea cuantică, ce au fost descrise în prima parte a acestei discipline, pot fi generalizate la descrierea atomilor cu mai mulți electroni, iar acest capitol își propune să demonstreze acest lucru.

Atomii cu mai mulți electroni constituie sisteme complexe, datorită numărului mare de interacțiuni care au loc între particule. Un atom cu mai mulți electroni este format dintr-un nucleu de sarcină $+Ze$, în câmpul căruia se găsesc Z electroni, fiecare având sarcina $-e$. Fiecare electron din atom se deplasează sub influența forței de atracție electrostatică exercitate de nucleu și a forțelor de respingere electrostatică exercitate de către ceilalți $(Z-1)$ electroni, precum și sub acțiunea altor forțe de interacțiune, mai slabe, în care sunt implicate, în principal, momentele magnetice ale celor $Z+1$ constituenți ai unui atom având numărul atomic Z .

Exemple de interacțiuni mai slabe într-un atom complex sunt interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin ale electronilor (interacțiunea spin-orbită), interacțiunea dintre momentele magnetice proprii ale electronilor (interacțiunea spin-spin), interacțiunea dintre momentele magnetice orbitale și de spin ale electronilor cu momentul magnetic propriu al nucleului, interacțiunea dintre momentul electric de cuadrupol al nucleului cu câmpul electric creat de sarcina electronilor etc.

Tratarea riguroasă a unui astfel de sistem este foarte complicată. În acest capitol, se va arăta cum poate fi efectuat acest studiu prin introducerea unor metode aproximative, care folosesc ca punct de plecare teoria atomilor cu un singur electron, singurele sisteme pentru care se găsesc rezultatele exacte ale problemei în descrierea cuantică ondulatorie propusă de Schrödinger, și utilizând faptul că diferitele tipuri de interacțiuni dintr-un atom sunt caracterizate de intensități diferite. Dar înainte de a face această descriere, va fi discutat un subiect important al mecanicii cuantice, care nu intervine în teoria atomilor cu un singur electron, și anume problema descrierii corecte, din punct de vedere cuantic, a unui sistem care conține două sau mai multe *particule identice*, cum sunt, de exemplu, electronii.

II-1 SISTEME DE PARTICULE IDENTICE

II-1-1 Indiscernabilitatea particulelor identice

O particulă este definită prin proprietățile sale intrinseci, care în descrierea cuantică sunt masa, sarcina electrică și spinul (momentul cinetic propriu). Particulele care au aceleași proprietăți intrinseci, adică aceeași masă, aceeași sarcină electrică și același spin sunt particule identice.

Dacă se consideră o incintă în care se găsesc, de exemplu, doi electroni, în descrierea clasică a sistemului electronii se deplasează pe traiectorii precis definite, astfel încât aceștia pot fi observați și identificați în mod separat, păstrându-și individualitatea, chiar dacă sunt identici. Dacă cei doi electroni sunt numerotați inițial, de exemplu, cu 1 și 2, aceștia pot fi individualizați în permanență, pe parcursul deplasării în incintă, ca electronul 1 și electronul 2, tocmai pentru că sunt definiți precis parametri precum coordonatele de poziție, viteza etc.

În mecanica cuantică, acest lucru nu este posibil. Principiul de nedeterminare arată că noțiuni ca traiectoria și viteza nu mai au sens fizic. Un electron nu efectuează o mișcare pe o traiectorie bine definită, pe care să poată fi urmărit și identificat în permanență. Proprietățile electronilor sunt descrise cu ajutorul funcției de undă, care arată numai cu ce

probabilitate se găsește electronul respectiv într-o anumită regiune din spațiu la un moment dat. Atunci când cei doi electroni se găsesc simultan în aceeași regiune din spațiu, funcțiile lor de undă, și atunci densitățile lor de probabilitate, se suprapun, astfel încât nu se poate cunoaște care funcție de undă este asociată cărui electron. Aceștia nu pot fi deosebiți unul de celălalt prin nici un fel de măsurătoare fizică, iar individualizarea prin atribuirea indicilor 1 și 2 nu mai are sens, deoarece nu se poate ști precis cine este „1” și cine este „2”. În acest caz, se spune că cei doi electroni sunt *indiscernabili*.

Sistemele atomice cuantice fiind descrise prin funcții de undă, care sunt funcțiile proprii obținute prin rezolvarea ecuației Schrödinger cu condițiile la limită date, rezultă de aici o condiție care trebuie respectată pentru a descrie corect astfel de sisteme, exprimată sub forma *principiului indiscernabilității particulelor identice*. Conform acestui principiu, *funcțiile de undă care descriu un sistem de particule identice trebuie scrise matematic, astfel încât orice mărime măsurabilă (determinabilă experimental) sau orice rezultat verificabil experimental, calculate folosind funcțiile de undă, să nu depindă de individualizarea particulelor (de exemplu prin numerotarea acestora)*. Matematic, această condiție înseamnă că *expresiile mărimilor măsurabile sau rezultatelor verificabile experimental nu trebuie să se modifice la permutarea ciclică a coordonatelor particulelor identice*, deoarece se demonstrează că hamiltonianul $\hat{H}$ al unui sistem de particule identice comută cu operatorul de permutare $\hat{P}$

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (\text{II-1})$$

Operatorul de permutare poate fi reprezentat sub forma unei matrici, ale cărei elemente $\hat{P}_{jk}$ se definesc prin

$$\hat{P}_{jk} \Psi(q_1, \dots, q_j, q_k, \dots, q_N, t) = \Psi(q_1, \dots, q_k, q_j, \dots, q_N, t) \quad (\text{II-2})$$

unde q_j reprezintă ansamblul tuturor coordonatelor unei particule, adică atât coordonatele spațiale definite de vectorul de poziție $\vec{r}_j$, cât și coordonata de spin. $\hat{P}_{jk}$ permută coordonatele particulelor j și k .

Proprietatea descrisă de (II-1) conduce la consecințe importante, care nu au analogie clasică, deoarece indiscernabilitatea însăși este pur cuantică.

II-1-2 Ecuația Schrödinger pentru un sistem de două particule identice

Se consideră două particule identice aflate într-o incintă (un volum determinat din spațiu). Acestea pot fi, de exemplu, doi electroni, doi protoni, două particule α , doi atomi He etc. Pentru simplificare se consideră că interacțiunile dintre particule sunt neglijabile (particulele se pot ciocni cu pereții, dar nu se ciocnesc între ele), ceea ce nu restrânge generalitatea problemei.

Ecuația Schrödinger independentă de timp (ecuația stărilor staționare) pentru un sistem de două particule este

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II-3})$$

unde m este masa fiecărei particule (identice),

$\vec{r}_1, \vec{r}_2$ sunt vectorii de poziție ai particulei 1, respectiv, 2,

Δ_1, Δ_2 sunt operatorii Laplace pentru particula 1, respectiv 2, în mișcare (expresiile sunt funcție de sistemul de coordonate adecvat ales pentru descrierea sistemului),

$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ reprezintă funcția de undă totală a întregului sistem,

$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ energia potențială a întregului sistem,

E energia totală a întregului sistem.

Este foarte important să se observe că în ecuația (II-3) se folosește o individualizare, prin numerotarea cu 1 și 2, a celor două particule. Limbajul matematic obligă la utilizarea de astfel de „etichete“, altfel ar exista o confuzie totală între simboluri. Deși această scriere este în evident conflict cu condițiile impuse de mecanica cuantică privind indiscernabilitatea particulelor identice, poate fi găsit un rezultat care să fie independent de individualizarea, prin numerotare, a celor două particule.

Cum se presupune că nu există interacțiuni între cele două particule, înseamnă că acestea se mișcă independent una de cealaltă. Un astfel de sistem se numește *sistem de particule independente*. În acest caz, energia potențială a sistemului format din cele două particule $V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ este suma energiilor potențiale ale fiecărei particule în interacțiune cu pereții incintei.

Fiecare energie potențială depinde numai de coordonatele unei singure particule, iar cum particulele sunt identice, cele două energii potențiale au aceeași formă $V(\vec{r})$. Astfel

$$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) \quad (\text{II-4})$$

unde $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$ sunt vectorii de poziție ai particulei 1, respectiv, 2.

În acest caz, așa cum se cunoaște de la teoria ecuațiilor matematice, ecuația (II-3) se separă în două ecuații independente, având aceeași formă

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (\text{II-5})$$

Ecuația (II-5) este ecuația Schrödinger independentă de timp pentru o singură particulă.

În urma separării variabilelor, funcția de undă care descrie întregul sistem se scrie ca produs a două funcții de undă care descriu fiecare o singură particulă, găsite ca soluții ale ecuației (II-5)

$$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \quad (\text{II-6})$$

iar energia totală a întregului sistem este suma energiilor totale corespunzătoare celor două particule.

Fiecare dintre funcțiile de undă totale care descriu o particulă conține în expresia sa patru numere cuantice, corespunzătoare celor *patru grade de libertate ale unui sistem cuantic*: trei numere cuantice corespunzătoare celor trei grade de libertate ale mișcării spațiale (sau orbitale) și un număr cuantic care specifică orientarea spinului particulei. În cele ce urmează, se introduc notații prescurtate, cu un singur simbol cu literă mică din alfabetul grecesc, de exemplu α , β , γ etc., pentru a desemna acest set de patru numere cuantice, necesare pentru descrierea completă a stării cuantice a unei particule.

Funcția de undă se poate nota atunci, de exemplu pentru particula 1

$$\psi_\alpha(1)$$

prin aceasta înțelegând că particula 1 se găsește în starea cuantică (spațială și de spin) α . Numeric, $\psi_\alpha(1)$ este o funcție având forma matematică de tipul ψ_α , evaluată în punctul de coordonate date de vectorul de poziție $\vec{r}_1$ (pentru particula 1).

Similar, o funcție de undă care să indice că particula 2 se găsește în starea spațială și de spin β se scrie

$$\psi_{\beta}(2)$$

Dar deoarece particulele sunt identice, nu se poate ști exact care dintre particule se află în starea α și care în starea β , ceea ce înseamnă că există două soluții care descriu sistemul la fel de corect.

Funcția de undă totală (a întregului sistem) pentru cazul când particula 1 se află în starea α , iar particula 2 în starea β , se scrie

$$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \quad (\text{II-7})$$

O funcție proprie pentru situația când particula 1 este în starea β , iar particula 2 în starea α permută doar simbolurile cuantice

$$\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2) \quad (\text{II-8})$$

Cele două funcții sunt funcții de undă exacte, găsite prin rezolvarea ecuației Schrödinger. Ambele corespund aceleiași valori a energiei totale

$$E = E_{\alpha} + E_{\beta} \quad (\text{II-9})$$

unde E_{α} și E_{β} reprezintă energia totală a unei particule aflată în starea cuantică α , respectiv, β .

Pentru a verifica modul în care mărimile măsurabile experimentale, calculate cu ajutorul funcțiilor de undă, depind de individualizarea celor două particule prin numerotarea cu 1 și 2, se poate lua ca exemplu reprezentativ densitatea de probabilitate, care este chiar mărimea care dă sensul fizic al funcției de undă.

Densitatea de probabilitate calculată pentru funcția de undă dată de (II-7) este

$$|\psi_T|^2 = \psi_T^* \psi_T = \psi_{\alpha}^*(1)\psi_{\beta}^*(2)\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \quad (\text{II-10})$$

iar pentru funcția de undă dată de (II-8) este

$$|\psi_T|^2 = \psi_T^* \psi_T = \psi_{\beta}^*(1)\psi_{\alpha}^*(2)\psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2) \quad (\text{II-11})$$

Cele două particule fiind indiscernabile, ar trebui ca „etichetele“ să poată fi schimbate între ele (permutarea coordonatelor celor două particule), fără a modifica o mărime măsurabilă cum este densitatea de probabilitate. Dacă se face, de exemplu, această permutare în ecuația (II-10)

$$\psi_{\alpha}^*(1)\psi_{\beta}^*(2)\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_{\alpha}^*(2)\psi_{\beta}^*(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(1) \quad (\text{II-12})$$

se observă că expresia obținută prin permutare nu este aceeași cu expresia inițială. De exemplu, primul termen care apare în expresia din stânga este funcția de undă ψ_{α}^* calculată în punctul de coordonate $\vec{r}_1$, în timp ce primul termen din dreapta este ψ_{α}^* calculată în punctul de coordonate $\vec{r}_2$. Aceasta înseamnă că permutarea celor particule conduce la modificarea densității de probabilitate. Se poate arăta că același lucru este valabil și pentru relația (II-9).

Rezultă că funcțiile de undă (II-7) și (II-8), deși sunt funcții proprii exacte, nu satisfac condițiile care permit descrierea corectă, din punct de vedere cuantic, a unui sistem de particule identice.

II-1-3 Funcții de undă simetrice și antisimetrice

Funcțiile de undă exacte (II-7) și (II-8) pot fi folosite pentru a construi, prin combinații liniare, funcții care să satisfacă și ecuația Schrödinger (II-3) și să nu modifice nici densitatea de probabilitate la permutarea particulelor identice. O astfel de funcție are forma

$$\psi = C_1 \psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) + C_2 \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2) \quad (II-13)$$

unde valorile coeficienților C_1 și C_2 rezultă din condiția de normare a funcției ψ , ținându-se cont că funcțiile exacte $\psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2)$ și $\psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2)$ sunt funcții normate. Calculele conduc la două soluții

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) + \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2)] \quad (II-14)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1) \psi_{\beta}(2) - \psi_{\beta}(1) \psi_{\alpha}(2)] \quad (II-15)$$

Este important de reținut că cele două funcții de undă (II-14) și (II-15) nu sunt funcții de undă exacte, dar satisfac ecuația Schrödinger. Acestea descriu sistemul de două particule identice, una aflată în starea α și cealaltă în starea β , și corespund aceleiași energii totale a întregului sistem (II-9), $E = E_{\alpha} + E_{\beta}$, ca și soluțiile exacte (II-7) și (II-8).

Stările descrise de aceste două funcții de undă sunt stări degenerate, deoarece există două funcții proprii corespunzătoare unei singure valori proprii. Această degenerare este numită degenerare de schimb, deoarece se

datorează permutării sau schimbului celor două particule identice (în limba engleză „exchange degeneracy“).

Este ușor de calculat densitatea de probabilitate corespunzătoare funcțiilor de undă ψ_S și ψ_A și de arătat apoi, în ambele cazuri, că expresia nu se modifică prin permutarea celor două particule identice.

Acest lucru se poate verifica plecând chiar de la funcțiile ψ_S și ψ_A

$$\begin{aligned}\psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = \psi_S\end{aligned}\quad (\text{II-16})$$

$$\begin{aligned}\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)] \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)] = -\psi_A\end{aligned}\quad (\text{II-17})$$

Funcția ψ_S nu se modifică la permutarea particulelor identice și se numește *funcție simetrică*. Funcția ψ_A își modifică numai semnul la permutarea particulelor identice și se numește *funcție antisimetrică*.

De aici, rezultă că densitatea de probabilitate calculată folosind funcțiile ψ_S și ψ_A nu se modifică la permutarea particulelor identice

$$\psi_S^* \psi_S \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} \psi_S^* \psi_S \quad (\text{II-18})$$

$$\psi_A^* \psi_A \xrightarrow[2 \rightarrow 1]{1 \rightarrow 2} (-1)^2 \psi_A^* \psi_A = \psi_A^* \psi_A \quad (\text{II-19})$$

Este important de observat că schimbarea de semn în cazul funcției antisimetrice nu vine în contradicție cu condițiile impuse, deoarece funcția de undă propriu-zisă nu poate fi determinată experimental.

Se poate arăta că nu numai densitatea de probabilitate, ci orice mărime măsurabilă care se obține folosind funcțiile de undă ψ_S și ψ_A nu se modifică la permutarea celor două particule identice. Chiar dacă indicii 1 și 2 apar în expresia funcțiilor proprii care descriu întregul sistem, ψ_S și

ψ_A , această identificare nu vine în contradicție cu indiscernabilitatea celor două particule identice, deoarece oricare dintre mărimile măsurabile (care pot fi determinate experimental), care se calculează folosind funcțiile de undă, este independentă de individualizarea particulelor prin atribuirea indicilor 1 și 2.

Funcțiile proprii deduse aici au fost obținute în ipoteza că sistemul conține numai două particule identice și că se pot neglija interacțiunile dintre ele. În cazul când sistemul conține mai mult de două particule identice și dacă se iau în considerare și interacțiunile dintre ele, funcțiile de undă totale vor avea forme diferite. Dar se poate demonstra că acestea pot fi utilizate, de asemenea, pentru a construi combinații liniare cu simetrie bine definită, adică simetrice sau antisimetrice.

Conform principiului indiscernabilității particulelor identice, rezultă că sistemele cuantice care conțin particule identice pot fi descrise corect numai prin funcții de undă cu simetrie definită în raport cu permutarea particulelor identice, adică funcții simetrice sau antisimetrice.

Această condiție poate fi demonstrată simplu plecând de la relația (II-2). Operatorul de permutare $\hat{P}_{jk}$ permută coordonatele particulelor identice j și k . Dacă se aplică încă o dată operatorul permutare $\hat{P}_{jk}$ în relația (II-2), se revine la starea inițială, încât

$$\hat{P}_{jk}^2 = 1 \quad (\text{II-20})$$

de unde rezultă

$$\hat{P}_{jk} = \pm 1 \quad (\text{II-21})$$

ceea ce înseamnă

$$\Psi(q_1, \dots, q_j, q_k, \dots, q_N, t) = \pm \Psi(q_1, \dots, q_k, q_j, \dots, q_N, t) \quad (\text{II-22})$$

adică prin permutarea coordonatelor a două particule identice funcțiile de undă fie rămân nemodificate, fie își modifică numai semnul.

II-2 PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE

În urma unui studiu asupra datelor experimentale privind energiile nivelurilor energetice ale atomilor, Pauli a formulat, în 1925, faimosul

principiu de excluziune care îi poartă numele, fiind cunoscut ca principiul de excluziune al lui Pauli.

Prima formulare, numită și regula slabă (în limba engleză „weaker condition”) este următoarea: într-un atom cu mai mulți electroni nu poate exista mai mult de un singur electron într-o stare cuantică dată.

Pauli a stabilit ulterior, din analiza unor date experimentale suplimentare, că principiul de excluziune nu este specific atomilor, ci reprezintă o proprietate specifică a electronilor din atom. Principiul de excluziune operează în orice sistem care conține electroni.

Dacă se revine la sistemul de două particule identice analizat în paragraful precedent și se consideră funcția de undă antisimetrică ψ_A , pentru cazul când ambele particule s-ar găsi în aceeași stare cuantică (aceeași stare spațială și aceeași stare de spin), adică formal $\alpha = \beta$, rezultă

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(1) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(1)] = 0 \quad (\text{II-23})$$

Funcția de undă devine identic egală cu zero, ceea ce înseamnă că o astfel de stare nu se poate realiza. Cele două particule descrise printr-o funcție de undă antisimetrică nu se pot găsi în aceeași stare cuantică (nu pot fi caracterizate de același ansamblu de numere cuantice).

Se poate demonstra că, în general, funcțiile de undă antisimetrice care descriu sisteme de particule identice au același comportament, indiferent de numărul particulelor și de natura interacțiunilor din sistem, adică devin identic egale cu zero dacă *oricare* două dintre particule se găsesc în aceeași stare cuantică. Cu alte cuvinte, funcțiile de undă antisimetrice au proprietăți care sunt în concordanță cu prima formulare a principiului de excluziune.

Rezultă de aici o a doua formulare pentru principiul de excluziune, numită și regula tare (în limba engleză „stronger condition”): un sistem cu mai mulți electroni este descris printr-o funcție de undă totală antisimetrică.

Condiția enunțată în a doua formulare a principiului de excluziune este mai puternică decât prima, deoarece aceasta satisface primul enunț și, în plus, satisface și condițiile care rezultă din indiscernabilitatea particulelor identice privind forma funcțiilor de undă care trebuie să aibă simetrie definită. Regula tare este folosită în calcule de mecanică cuantică

riguroase, pentru obținerea de rezultate exacte, dar regula slabă, mult mai ușor de utilizat, este preferată pentru calcule aproximative.

Tabel II-1 Proprietățile de simetrie ale unor particule

Particula	Simetria	Spinul (s)	Categoria
Electron	Antisimetrică	1/2	Fermion
Pozitron	"	1/2	"
Proton	"	1/2	"
Neutron	"	1/2	"
Mezon μ	"	1/2	"
Particula α	Simetrică	0	Boson
Atom He (în stare fundamentală)	"	0	"
Mezon π	"	0	"
Foton	"	1	"
Deuteron	"	1	"

La fel ca pentru electroni, pot fi determinate experimental proprietățile de simetrie și ale altor tipuri de particule, demonstrându-se că orice particulă are o simetrie bine definită, în sensul că face parte din una din cele două categorii descrise de funcții ψ_S sau ψ_A . În Tabelul II-1 sunt enumerate câteva tipuri de particule, proprietățile lor de simetrie și valoarea numărului cuantic s care definește mărimea momentului cinetic propriu (de spin). Rezultă că există două categorii de particule, împărțirea făcându-se în funcție de simetrie și spin. Așa cum se specifică în Tabelul II-1, cele două categorii sunt fermionii și bosonii.

Se observă că există o legătură între simetria unei particule, prin aceasta înțelegând simetria funcțiilor de undă *totale* care descriu sistemele de astfel de particule, și spinul acesteia. Toate sistemele formate din particule

cu spin semiîntreg, cum este, de exemplu, electronul, sunt descrise de funcții de undă totale antisimetrice, în timp ce sistemele formate din particule cu spin întreg sunt descrise de funcții de undă totale simetrice.

Această corelație a fost studiată de Pauli și alți fizicieni, utilizând metode complicate ale mecanicii cuantice. S-a reușit o elucidare, dar numai într-o oarecare măsură, a acestei proprietăți. La nivelul de cunoaștere a materiei acestui an de studii, este suficient însă să se considere că simetria este o proprietate intrinsecă a unei particule, prin însăși natura sa, așa cum sunt masa, sarcina electrică și spinul, toate obținându-se prin măsurători experimentale. O excepție de la această definiție o constituie „particulele compuse” (stabile!), cum sunt, de exemplu, atomii de heliu în stare fundamentală, pentru care simetria poate fi aflată din sumarea simetriilor particulelor constituente (de exemplu, dacă o particulă compusă are un număr par de constituenți antisimetrice, aceasta este simetrică).

II-3 ATOMUL CU DOI ELECTRONI

II-3-1 Funcția de undă a unui sistem de doi electroni

Se consideră o pereche de electroni într-un sistem pentru care se poate neglija orice interacțiune (din categoria celor cunoscute, de exemplu, interacțiuni coulombiene) între cele două particule. În acord cu principiul de excluziune, funcția de undă totală a sistemului este antisimetrică.

Funcția de undă totală depinde însă atât de variabilele spațiale (sau orbitale) ale celor doi electroni, cât și de variabila de spin a acestora, deoarece simbolurile de tip α , β , γ ... se referă la setul complet de patru numere cuantice, trei numere cuantice asociate mișcării particulei în spațiul tridimensional și un număr cuantic de spin. Funcția poate fi rescrisă sub forma unui produs între două funcții de undă, una care depinde numai de variabilele spațiale și cealaltă numai de variabila de spin, adică

$$[\text{funcția totală}]_A = [\text{funcția orbitală}] \cdot [\text{funcția de spin}]$$

Aproximația este permisă și se folosește curent, deoarece pentru multe sisteme atomice cuplajul între mișcarea orbitală și spin (cuplajul spin-orbită) este slab. Se introduc notațiile

$$\Psi_A = \psi \cdot \varphi \quad (\text{II-24})$$

unde Ψ_A este funcția de undă totală antisimetrică, ψ funcția de undă orbitală (sau spațială), iar φ funcția de undă de spin.

Funcția de undă orbitală ψ și funcția de undă de spin φ caracterizează un sistem de particule identice, de aceea trebuie să respecte condițiile impuse de principiul indiscernabilității particulelor identice, adică să fie simetrice sau antisimetrice în raport cu permutarea particulelor identice. Aceasta înseamnă că funcția de undă totală antisimetrică poate fi obținută în două moduri, prin combinarea unei funcții de undă orbitală și a unei funcții de undă de spin cu simetrie în opoziție

$$\begin{aligned} \Psi_A &= \psi_S \cdot \varphi_A \\ \Psi_A &= \psi_A \cdot \varphi_S \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

expresii în care indicii S și A înseamnă „simetrică“, respectiv, „antisimetrică“.

Pentru definirea completă a stării unui sistem trebuie determinate funcțiile orbitale și de spin având simetria cerută de relațiile (II-25).

În ceea ce privește funcțiile de undă orbitale, se poate face un raționament analog celui din paragraful II-1-3, fiind simplu de arătat că funcțiile de undă orbitale simetrică, respectiv, antisimetrică, sunt de forma

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (\text{II-26})$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (\text{II-27})$$

unde $\psi_a(1)\psi_b(2)$ și $\psi_b(1)\psi_a(2)$ sunt funcții normate, iar simbolurile a și b se referă numai la cele trei numere cuantice ale mișcării spațiale, notația cu litere mici din alfabetul latin fiind în corelație cu simbolurile precedente $\alpha, \beta, \dots$ din alfabetul grecesc, care se referă la setul complet de patru numere cuantice. Desigur, există o mare varietate de forme pentru ψ_a și ψ_b , în funcție de sistemul descris.

Caracterul simetric sau antisimetric al funcției de undă de spin trebuie tratat însă separat, într-o manieră diferită. Principala diferență provine din faptul că variabila de spin (asociată spinului particulei) nu este o variabilă continuă, așa cum sunt coordonatele spațiale. Această variabilă poate lua numai valori discrete, de aceea pentru expresia funcției de undă

de spin nu se pot utiliza funcții continue, ca pentru funcția de undă orbitală $\psi(\vec{r})$. Pentru expresiile matematice ale funcțiilor de undă de spin se utilizează adesea reprezentarea matriceală. Pentru sistemul simplu descris aici se poate face, în schimb, un raționament mai simplu.

Spinul unui electron poate avea doar două orientări față de o axă z selectată, deoarece componenta spinului după axa z poate avea numai valorile $\pm \frac{1}{2} \hbar$. În cazul unui sistem de doi electroni care nu interacționează, fiecare electron având două orientări posibile ale spinului, rezultă patru stări de spin posibile. Cum patru este un număr mic, cele patru funcții de undă de spin pot fi reprezentate exact. Se notează cu φ_+ și φ_- funcția de undă de spin a electronului pentru starea în care componenta spinului după axa z este $\frac{1}{2} \hbar$, respectiv $-\frac{1}{2} \hbar$. Sistemul de doi electroni este descris atunci prin funcțiile de spin

$$\varphi = \begin{cases} \varphi_+(1) \varphi_+(2) \\ \varphi_+(1) \varphi_-(2) \\ \varphi_-(1) \varphi_+(2) \\ \varphi_-(1) \varphi_-(2) \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

unde cei doi electroni sunt identificați prin numerotarea cu 1 și 2, la fel ca în paragraful II-1.

Se observă că prima și ultima funcție din expresia (II-28) au simetrie definită, fiind funcții simetrice (nu se modifică la permutarea celor doi electroni), în schimb celelalte două funcții nu au simetrie definită (nu sunt nici simetrice, nici antisimetrice). Acestea pot fi folosite, în schimb, pentru a construi alte două funcții de undă având simetrie definită, prin metoda cunoscută a combinațiilor liniare, rezultând

$$\varphi_S = \begin{cases} \varphi_+(1) \varphi_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_+(1) \varphi_-(2) + \varphi_-(1) \varphi_+(2)] \\ \varphi_-(1) \varphi_-(2) \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_+(1) \varphi_-(2) - \varphi_-(1) \varphi_+(2)] \quad (\text{II-30})$$

Simetria funcțiilor din relațiile (II-29) și (II-30) este evidentă prin permutarea indicilor 1 și 2.

Cele trei funcții de spin simetrice descriu așa-numitele stări de triplet, iar funcția de spin antisimetrică descrie stări de singlet. Toate cele patru funcții de undă de spin sunt funcții normate.

O interpretare fizică a stărilor de spin singlet și triplet ale sistemului de doi electroni se poate obține prin evaluarea, pentru fiecare dintre stări, a momentului cinetic de spin rezultat $\vec{S}$ și a componentei spinului după axa z , S_z , folosind modelul vectorial, cunoscut de la prima parte a acestei discipline. Momentul de spin rezultat se obține din $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ și are mărimea $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$, unde S este numărul cuantic de spin rezultat.

Se poate arăta că numărul cuantic S pentru un sistem de doi electroni poate lua valorile 0 și 1. Starea pentru care $S=0$ este singlet (multiplicitatea de spin este $2S+1 = 1$) și este descrisă de funcția de spin antisimetrică φ_A , iar starea pentru care $S=1$ este triplet (multiplicitate de spin 3) și este descrisă de funcția de spin simetrică φ_S .

În scrierea și terminologia curentă, se utilizează simbolurile

$\uparrow\uparrow$ sistem de doi electroni cu spini paraleli – starea triplet, simetrică, $S=1$,

$\uparrow\downarrow$ sistem de doi electroni cu spini antiparaleli – starea singlet, antisimetrică, $S=0$.

Simbolurile de mai sus sunt utilizate la descrierea stărilor cuantice ale sistemelor de electroni în atomii cu mai mulți electroni, precum și în molecule.

II-3-2 Forțe de schimb

Funcția de undă totală antisimetrică a unui sistem de doi electroni se obține prin combinarea a două funcții de undă, orbitală și de spin, cu simetrie diferită. Dacă spinii celor doi electroni sunt paraleli, starea de spin rezultată este una din stările triplet simetrice $\uparrow\uparrow$, iar funcția de undă orbitală trebuie să fie antisimetrică ψ_A , pentru a îndeplini condiția ca funcția de undă totală să fie antisimetrică.

Dacă cei doi electroni se apropie foarte mult unul de celălalt, încât coordonatele lor (variabilele spațiale) ajung aproape să coincidă, $\vec{r}_1 \cong \vec{r}_2$, rezultă că $\psi_a(1) \cong \psi_a(2)$ și $\psi_b(1) \cong \psi_b(2)$, iar de aici $\psi_a(1)\psi_b(2) \cong \psi_b(1)\psi_a(2)$. Rezultă

$$\psi_A \cong 0 \quad (\text{II-31})$$

adică densitatea de probabilitate $|\psi_A|^2$ tinde să se anuleze atunci când cei doi electroni aflați în starea de spin triplet se apropie foarte mult. Înseamnă că este foarte puțin probabil ca doi electroni să se găsească apropiați spațial, iar probabilitatea scade pe măsură ce electronii se apropie. Electronii aflați în starea de spin triplet se comportă ca și cum s-ar respinge. Aceasta nu are nici o legătură cu forța de respingere coulombiană, deoarece s-a presupus, de la începutul descrierii sistemului, că nu există nici un fel de interacțiune între electroni. Respingerea nu poate fi legată decât de proprietățile funcției de undă orbitale antisimetrice.

Funcțiile de undă orbitale simetrice au proprietatea inversă. Funcția ψ_S corespunde sistemului de doi electroni aflat în starea de spin singlet antisimetrică $\uparrow\downarrow$, iar atunci din (II-26) se poate arăta că densitatea de probabilitate $|\psi_S|^2$ crește odată cu scăderea separației dintre electroni.

Probabilitatea de a găsi cei doi electroni apropiați spațial este foarte mare, aceștia comportându-se ca și cum s-ar atrage.

Se demonstrează astfel că cerința, impusă de descrierea corectă din punct de vedere cuantic a sistemului, de a avea o funcție de undă totală antisimetrică la permutarea particulelor identice, conduce la un cuplaj între spin și variabilele spațiale. Particulele se comportă ca și cum s-ar afla sub influența unei forțe al cărei sens depinde de orientarea relativă a spinilor. Aceasta se numește *forță de schimb*. Este vorba despre un efect pur cuantic, fără nici o analogie cu fizica clasică, care are consecințe foarte importante în formarea legăturilor chimice, așa cum se va vedea în Capitolul III.

Forțele de schimb nu se manifestă între doi electroni constrânși să fie întotdeauna separați spațial, cum sunt, de exemplu, cei doi electroni din doi atomi de hidrogen separați la distanță mare unul de celălalt. De fapt, nici una dintre condițiile impuse de indiscernabilitatea particulelor identice nu

trebuie luată în considerare pentru o pereche de particule identice care sunt suficient de îndepărtate spațial, astfel încât funcțiile lor de undă să nu se suprapună, deoarece astfel de particule pot fi individualizate prin măsurători experimentale. Forțele de schimb acționează între doi electroni ai aceluiași atom, sau între doi neutroni sau doi protoni ai aceluiași nucleu.

II-3-3 Atomul de He

Atomul de heliu ($Z = 2$) este cel mai simplu atom cu mai mulți electroni, constituit dintr-un nucleu și doi electroni. Atomul He este aplicația directă a paragrafelor precedente în care au fost descrise detaliat proprietățile sistemului de doi electroni. Alte sisteme de același tip sunt ionul negativ de hidrogen H^- ($Z = 1$), ionul pozitiv de litiu Li^+ ($Z = 3$) ș.a.

În Figura II-1 se reprezintă constituenții unui atom cu doi electroni și coordonatele acestora. Electronii sunt notați cu indicii 1 și 2. $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$ sunt vectorii de poziție ai electronului 1, respectiv, 2, față de nucleul de sarcină $+Ze$, iar $\vec{r}_{12}$ este vectorul de poziție al electronului 2 față de electronul 1. Această reprezentare permite descrierea mișcării relative a particulelor din sistem, în urma separării mișcării centrului de masă, adică descrie mișcarea electronilor din atom față de nucleu, deoarece nucleul, având masă foarte mare în comparație cu electronii, este considerat fix.

Descrierea interacțiunilor din sistem se limitează numai la interacțiunile electrostatice, mult mai puternice decât alte categorii de interacțiuni (spin-orbită, spin-spin ș.a.).

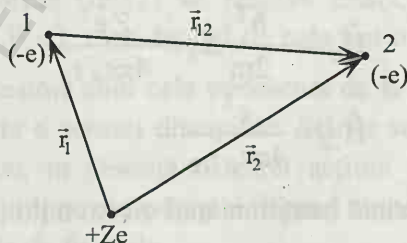


Figura II-1 Reprezentare schematică a constituenților unui atom cu doi electroni și a coordonatelor acestora

Ecuția Schrödinger pentru partea orbitală a funcției de undă care descrie atomul cu doi electroni este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II-32})$$

unde primii doi termeni, care conțin operatorii Laplace, sunt operatorii energie cinetică ai celor doi electroni. Termenii de energie potențială descriu

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \text{atracția electrostatică dintre nucleu și electronul 1}$$

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad \text{atracția electrostatică dintre nucleu și electronul 2}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{respingerea electrostatică dintre cei doi electroni}$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ este funcția de undă orbitală, care depinde de coordonatele celor doi electroni față de nucleu, desemnate prin vectorii de poziție $\vec{r}_1$ și $\vec{r}_2$, iar E energia totală.

Ecuția (II-32) poate fi scrisă și sub forma

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II-33})$$

unde se folosesc notațiile

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \\ \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \\ \hat{H}_{12} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (\text{II-34})$$

$\hat{H}_1$ și $\hat{H}_2$ reprezintă hamiltonianul electronului 1, respectiv, 2, aflați în mișcare în câmpul coulombian creat de nucleu, iar operatorul $\hat{H}_{12}$ reprezintă potențialul datorat interacțiunii coulombiene dintre electroni.

O ecuație de forma (II-32) nu poate fi rezolvată exact, din cauza termenului care descrie respingerea electrostatică dintre cei doi electroni și

care depinde de coordonatele ambilor electroni. Din această cauză, se aplică metode aproximative.

În aproximația de ordin 0, se consideră că potențialul respingerii electrostatice dintre cei doi electroni este neglijabil în comparație cu potențialul datorat interacțiunii cu nucleul. Formal

$$\int \psi^* \hat{H}_{12} \psi d\tau \ll \int \psi^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi d\tau \quad (\text{II-35})$$

Deoarece neglijează interacțiunea dintre electroni, aproximația de ordin 0 se mai numește și aproximația electronilor independenți. Ecuația (II-35) se reduce la

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II-36})$$

care permite o separare de variabile (de fapt, se aplică regula generală enunțată în paragraful II-1, conform căreia ecuația se poate rezolva prin separarea variabilelor dacă funcția care descrie energia potențială V_T se descompune într-o sumă de termeni care depind fiecare de coordonatele unei singure particule).

Ecuația (II-36) se descompune în două ecuații identice, de forma ecuației Schrödinger pentru atomii cu un singur electron

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

Sistemul devine echivalent, în urma neglijării interacțiunilor dintre electroni, cu un sistem compus din doi atomi (ioni) hidrogenoizi, deoarece fiecare electron se mișcă independent în câmpul creat de un nucleu $+Ze$.

Ecuațiile de forma (II-37) se rezolvă exact, iar forma soluțiilor $\psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) = \psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$, care depind de cele trei numere cuantice n , l și m_l , și proprietățile acestora sunt cele cunoscute de la atomii cu un electron descriși în prima parte a acestei discipline. Stările staționare ale atomului cu un singur electron, în absența oricărei acțiuni exterioare, sunt stări degenerate. Valorile proprii ale energiei depind numai de numărul cuantic principal n și sunt date de formula

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} hcR = \frac{Z^2}{n^2} E_H \quad (\text{II-38})$$

unde $E_H = -13,6 \text{ eV}$ este energia atomului de hidrogen în stare fundamentală.

Conform discuției din paragraful II-2, în urma separării variabilelor, funcțiile de undă orbitale totale ale sistemului de doi electroni se scriu ca produsul a două funcții de undă care descriu fiecare un singur electron, soluții ale ecuațiilor (II-37)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) \quad (\text{II-39})$$

Funcțiile de undă orbitale totale cu simetrie definită, ψ_S și ψ_A , se construiesc apoi prin combinații liniare ale funcțiilor (II-39), conform relațiilor de forma (II-14) și, respectiv, (II-15), adică

$$\begin{aligned} \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) + \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2) \right] \\ \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) - \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2) \right] \end{aligned} \quad (\text{II-40})$$

Energia totală a întregului sistem este suma energiilor totale ale celor doi electroni independenți, aflați în starea n_1 , respectiv n_2 , adică

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) E_H \quad (\text{II-41})$$

O aplicație numerică simplă permite calcularea energiilor stării fundamentale și a primei stări excitate a atomului de heliu în aproximația de ordin 0, folosind relația (II-41). Această aplicație este propusă în problema II-24. Dar așa cum este de așteptat, există o puternică neconcordanță între rezultatele obținute în aproximația de ordin 0 și cele obținute experimental, prin măsurători spectroscopice asupra spectrului din domeniul vizibil al atomului. Neglijarea interacțiunii dintre electroni conduce la erori mari, atât în ce privește valorile energiei diferitelor stări, care sunt mai mici decât cele determinate experimental, dar mai ales în ce privește numărul de niveluri energetice. Aproximația particulelor identice este departe de situația reală în majoritatea sistemelor fizice.

Rezultatele pot fi mult îmbunătățite, utilizând aproximația de ordinul 1, care ia în considerare interacțiunea dintre electroni. Potențialul datorat respingerii electrostatice dintre cei doi electroni poate fi considerat un potențial perturbator de ordinul 1. Se folosește calculul perturbațiilor stărilor degenerate pentru a calcula efectul acestei perturbații asupra sistemului inițial neperturbat. Conform teoriei perturbațiilor, energia totală

este egală cu suma dintre energia sistemului neperturbat și energia medie datorată perturbației

$$E^{\text{aprox ordin 1}} = E^{\text{aprox ordin 0}} + \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle \quad (\text{II-42})$$

unde

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\rangle = \int \psi^* \hat{H}_{12} \psi d\tau \quad (\text{II-43})$$

descrie efectul perturbației datorate interacțiunii dintre electroni asupra sistemului neperturbat. Funcțiile de undă ψ sunt cele care descriu sistemul în aproximația de ordin 0, adică funcțiile orbitale simetrice ψ_S și antisimetrice ψ_A , de forma (II-40).

Aproximația de ordin 1 conduce, în urma calculelor, la expresia energiei totale

$$E = E_{n_1} + E_{n_2} + C \pm K \quad (\text{II-44})$$

unde

$$C = \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-45})$$

și

$$K = \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}^*(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}^*(\vec{r}_2) \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{II-46})$$

În relația (II-44) $E_{n_1} + E_{n_2}$ este energia sistemului în aproximația de ordin 0 (sistem de electroni independenți), iar semnul $\pm$ rezultă din expresiile (II-40), în care funcțiile ψ_S și ψ_A au semnul $+$, și respectiv $-$.

Termenul C , numit *energie electrostatică*, este corecția în energie datorată interacțiunii electrostatice propriu-zise dintre cei doi electroni. Cei doi electroni, aflați la distanța r_{12} unul de altul, au densitatea de sarcină

$$\rho_1 = e |\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1)|^2 \quad (\text{II-47})$$

și

$$\rho_2 = e |\psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)|^2 \quad (\text{II-48})$$

Termenii $\rho_1 d\tau_1$ și $\rho_2 d\tau_2$ reprezintă sarcina electrică din elementul de volum $d\tau_1$ și respectiv $d\tau_2$, astfel încât $\frac{\rho_1 \rho_2}{4\pi\epsilon_0} d\tau_1 d\tau_2$ este chiar energia interacțiunii coulombiene.

Termenul K descrie formal energia de interacțiune dintre două distribuții de sarcină de densitate $e\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1)\psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)$ și $e\psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_1)\psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_2)$, care rezultă în urma schimbului între stările n_1, l_1, m_{l_1} și n_2, l_2, m_{l_2} ale celor doi electroni. Din acest motiv, K se numește *energie de schimb*, fiind corecția în energie datorată interacțiunii de schimb dintre electroni. Trebuie reamintit că aceasta nu este o interacțiune în accepțiunea legilor fizicii clasice, ci un efect cuantic datorat indiscernabilității celor doi electroni aflați în aceeași regiune din spațiu (ambii în câmpul aceluiași nucleu), care face să nu se poată cunoaște cu precizie care dintre ei se găsește în starea n_1, l_1, m_{l_1} și care în starea n_2, l_2, m_{l_2} . În relația (II-46) putem considera că fiecare dintre electroni se găsește „parțial” în starea n_1, l_1, m_{l_1} și „parțial” în starea n_2, l_2, m_{l_2} .

Termenii de corecție în expresia energiei (II-44) conduc, pe de o parte, la creșterea valorilor energiei totale (energia electrostatică C este pozitivă), dar și la descompunerea nivelurilor energetice, ceea ce mărește numărul acestora. Reprezentarea schematică a acestor efecte este făcută în Figura II-2, unde sunt luate în considerare succesiv.

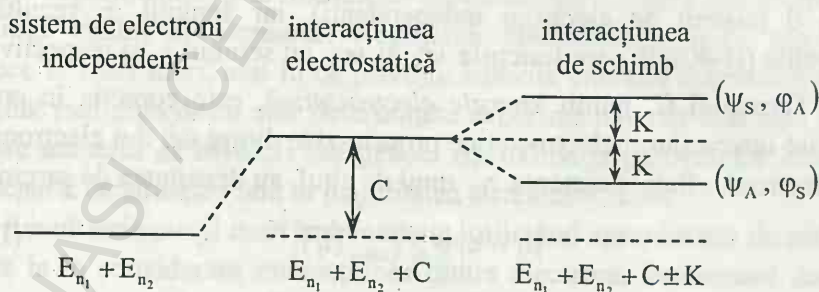


Figura II-2 Reprezentare schematică a corecțiilor în energie, ale nivelurilor energetice ale atomului cu doi electroni, datorate interacțiunii dintre electroni

Stare de spin < triplet: ψ_S ψ_A
singlet: ψ_S ψ_A

ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

Pentru descrierea completă a stărilor atomului, trebuie adăugate și funcțiile de undă de spin, conform relațiilor (II-25). Stările de spin pentru atomul de heliu sunt cele ale sistemului de doi electroni, discutate în paragraful II-3-1. Starea de spin triplet φ_S este descrisă de funcția orbitală antisimetrică ψ_A , iar starea de spin singlet φ_A este descrisă de funcția orbitală simetrică ψ_S .

Se poate face următorul raționament, folosind reprezentarea din Figura II-2, precum și elemente cunoscute din prima parte a acestei discipline cu privire la ridicarea degenerării stărilor staționare atunci când în sistem se adaugă interacțiuni suplimentare (a se vedea, de exemplu, structura fină sau efectul Zeeman studiate în prima parte a acestei discipline), pentru a arăta modul în care corecțiile în energie, adăugate succesiv, conduc la tabloul complet al primelor niveluri energetice ale atomului de heliu (Figura II-3).

În partea stângă a Figurii II-3 sunt reprezentate primele două niveluri energetice ale atomului de heliu în ipoteza neglijării interacțiunii coulombiene dintre electroni (vezi problema II-24). În centrul figurii, este reprezentat efectul produs de interacțiunea coulombiană dintre electroni, care conduce la creșterea energiei în atom. Cum energia acestei interacțiuni este cu semnul „+“, nivelurile energetice vor fi „ridicate“. Mai mult, deoarece interacțiunile suplimentare într-un sistem degenerat conduc la ridicarea degenerării, nivelul superior este scindat în două subniveluri corespunzătoare celor două valori posibile ale numărului cuantic l pentru $n=2$. Cei doi electroni sunt separați, în medie, la distanță oarecum mai mare în starea pentru care unul din ei are $n=1, l=0$ și celălalt $n=2, l=0$, decât atunci când unul are $n=1, l=0$ și celălalt $n=2, l=1$. Acest lucru poate fi intuit din forma distribuției radiale a densității de probabilitate pentru atomii hidrogenoizi, care a fost studiată la o lucrare de laborator în prima parte a acestei discipline. Deoarece energia asociată interacțiunii coulombiene dintre electroni este invers proporțională cu distanța dintre ei, energia sistemului crește cu o cantitate mai mică pentru primul set de numere cuantice față de al doilea set, iar degenerarea în raport cu numărul cuantic l (valabilă pentru atomii cu un singur electron) este ridicată.

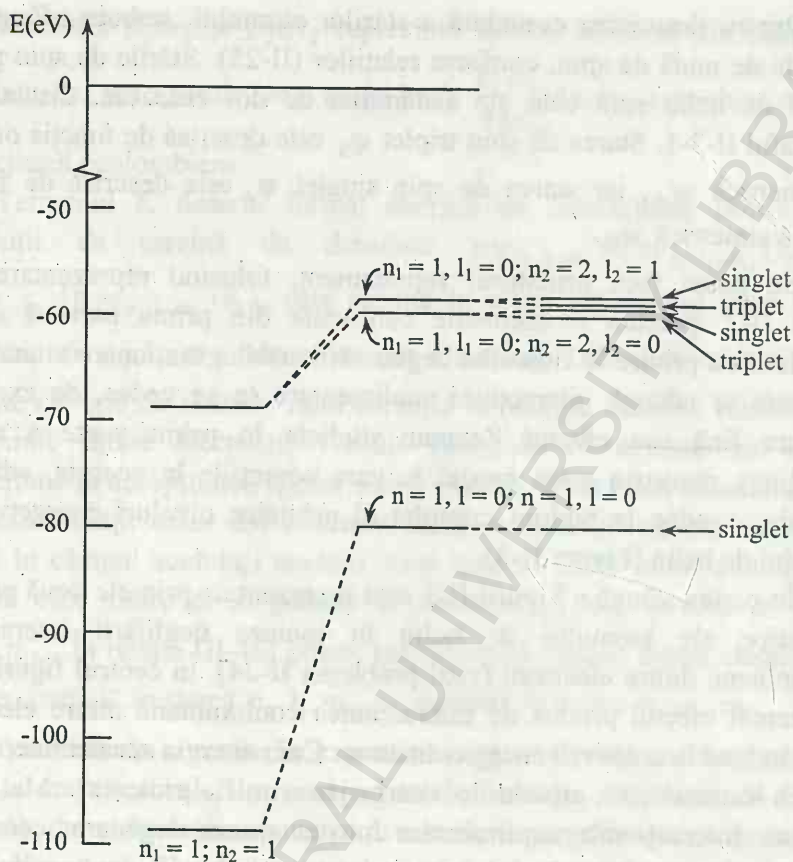


Figura II-3 Diagrama energetică a atomului de heliu: în ipoteza că nu ar exista interacțiune coulombiană între electroni (stânga), în cazul luării în considerare a interacțiunii coulombiene, dar cu neglijarea interacțiunii de schimb (centru), în cazul prezenței atât a interacțiunii coulombiene, cât și a interacțiunii de schimb (dreapta)

În partea dreaptă a figurii, este adăugat și efectul interacțiunii de schimb, care conduce la ridicarea în continuare a degenerării. În starea de spin triplet, electronii tind să stea separați, pe când în starea singlet, aceștia tind să se apropie. Prin comparație, energia de interacțiune coulombiană dintre electroni este mai puțin eficientă pentru creșterea energiei totale în

starea triplet față de starea singlet, așa cum rezultă și din calcul și se poate vedea în Figura II-2. Degenerarea în raport cu numărul cuantic magnetic asociat spinului m_s este și aceasta înlăturată, astfel încât nivelurile energetice se scindează în niveluri singlet și niveluri triplet.

Dacă se compară diagrama din partea dreaptă a Figurii II-3, pentru care energiile exacte ale nivelurilor rezultă din calcule cuantice, utilizând funcții de undă totale antisimetrice, cu datele experimentale, obținute prin măsurători spectroscopice, se constată, de această dată, o concordanță foarte bună.

Un element foarte important care trebuie remarcat pe diagrama nivelurilor energetice ale atomului de heliu este că nu există un nivel triplet corespunzător nivelului singlet în starea fundamentală. Funcția orbitală antisimetrică, ce ar trebui utilizată pentru a construi funcția de undă totală pentru starea triplet, ar avea forma

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] = 0 \quad (\text{II-49})$$

Ψ_A devine identic egală cu 0, deoarece pentru starea fundamentală, numerele cuantice spațiale au aceleași valori pentru ambii electroni: $n=1, l=0, m_l=0$. În acord cu principiul de excluziune, în starea fundamentală, există numai nivel singlet, deoarece numerele cuantice asociate orientării spinilor celor doi electroni (numerele cuantice magnetice de spin) trebuie să fie diferite, iar aceasta corespunde sistemului de doi electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$.

Este interesant de reținut că, istoric, acest raționament a fost parcurs în sens invers. Măsurători experimentale asupra spectrului de emisie al atomului de heliu au arătat că nu există nivel triplet în starea fundamentală. Acesta a constituit punctul de plecare pentru Pauli în descoperirea principiului de excluziune, care este un principiu fundamental pentru toate sistemele atomice. Structura și proprietățile materiei sunt, în mare parte, consecințele principiului de excluziune.

II-4 ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

II-4-1 Teoria Hartree

Pentru studiul atomilor cu mai mulți electroni, sunt necesare metode aproximative, deoarece numărul mare de constituenți și, în special, numărul mare de interacțiuni din sistem fac imposibilă o descriere exactă. S-a demonstrat în paragraful precedent în ce măsură crește complexitatea problemei, față de atomii cu un electron, chiar pentru un atom simplu cum este atomul de heliu.

Prin generalizarea descrierii făcute pentru atomul cu doi electroni, atomii cu mai mulți electroni pot fi descriși în aproximația de ordin 0, ca sisteme de particule independente, dacă se ia în considerare numai interacțiunea coulombiană dintre fiecare din cei Z electroni de sarcină $-e$ și nucleul de sarcină $+Ze$, urmând ca în aproximația de ordin 1 să fie luate în considerare și interacțiunile electrostatice dintre electroni. Aceste interacțiuni, considerate individual, sunt mai slabe decât interacțiunea cu nucleul, dar, așa cum a rezultat și pentru atomul de heliu, sunt departe de a fi neglijabile. Mai mult, într-un atom tipic există atât de multe interacțiuni între un electron și ceilalți electroni, încât efectul net al acestora este foarte puternic, excepție făcând doar situația când electronul se găsește foarte aproape de nucleu. O reprezentare schematică a acestor interacțiuni, pentru cele două situații „la limită”, electron foarte aproape, respectiv, foarte departe de nucleu, este făcută în Figura II-4.

Pe de altă parte, aproximația de ordinul 1 nu trebuie să fie prea complicată, pentru ca ecuația Schrödinger care descrie sistemul să poată fi rezolvată. În practică, această cerință înseamnă că electronii trebuie tratați ca mișcându-se independent, astfel încât mișcarea unui electron să nu depindă de mișcarea celorlalți. Acesta este singurul caz în care ecuația Schrödinger, independentă de timp, poate fi rezolvată relativ simplu, prin separarea într-un set de ecuații independente, câte una pentru fiecare electron, în care intervin numai coordonatele unei singure particule.

Cele două condiții exprimate mai sus, considerând pe de o parte electronii în interacțiune, iar pe de altă parte, independenți, sunt în evidentă contradicție, dar au fost puse în acord în teoria elaborată de Hartree pentru

atomii cu mai mulți electroni, prin introducerea așa-numitului potențial efectiv.

Ipoteza lui Hartree este următoarea: fiecare electron dintr-un atom cu Z electroni se mișcă independent, într-un câmp de forțe cu simetrie sferică, descris de un potențial efectiv $V(r)$, unde r este coordonata radială a electronului față de nucleul considerat fix, plasat în origine. Potențialul efectiv $V(r)$ este suma dintre potențialul coulombian cu simetrie sferică produs de nucleu și un potențial repulsiv, având, de asemenea, simetrie sferică, ce reprezintă efectul mediu al interacțiunilor coulombiene repulsive dintre un electron și ceilalți $Z-1$ electroni din atom.

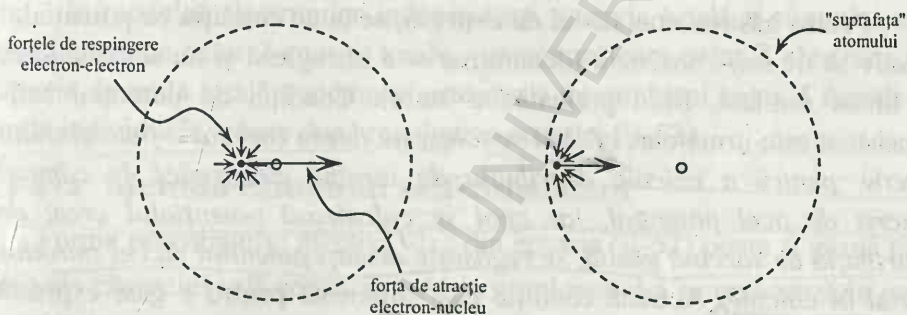


Figura II-4 Reprezentare schematică a forțelor de interacțiune electrostatică într-un atom, pentru cele două situații extreme: electronul aflat foarte aproape (stânga), respectiv, foarte departe de nucleu (dreapta)

Pentru a descrie atomii cu mai mulți electroni, trebuie așadar găsită întâi forma potențialului efectiv, iar pentru aceasta trebuie propusă o metodă generală, care să fie valabilă pentru orice tip de atom. Pentru situațiile extreme din Figura II-4 poate fi făcut un raționament simplu. În cazul unui electron situat foarte aproape de nucleu, forța de atracție a nucleului este foarte puternică (forțele coulombiene sunt invers proporționale cu pătratul distanței dintre sarcinile electrice), iar forțele de respingere electrostatică dintre electroni tind să se anuleze reciproc, astfel încât potențialul efectiv care acționează asupra electronului este practic numai potențialul creat de nucleul de sarcină $+Ze$. În schimb, deși forța de atracție exercitată de nucleu

asupra unui electron aflat departe de centrul atomului (la „suprafața” atomului) este puternică, rezultanta forțelor de respingere dintre electroni, deși mai slabe, este importantă, comparabilă cu forța de atracție a nucleului, deoarece în această poziție, forțele de respingere tind să se „întărească” reciproc. În acest caz, potențialul efectiv este potențialul coulombian datorat unei sarcini efective $+e$, care reprezintă sarcina nucleară $+Ze$, ecranată de sarcina $(Z-1)(-e)$ a celorlalți $Z-1$ electroni din atom.

Pentru poziții intermediare ale electronului în atom nu există însă un raționament simplu care să permită găsirea expresiei potențialului efectiv. Evident că aceasta depinde de fiecare distribuție particulară de sarcină electronică și nu poate fi cunoscută exact decât din ecuația Schrödinger.

Pentru găsirea unei astfel de expresii, se pune condiția ca potențialul efectiv să fie *self-consistent* (denumirea este în engleză și nu are traducere în limba română, fiind preluată ca atare). Condiția de potențial self-consistent este următoarea: dacă se folosește forma corectă a potențialului efectiv, pentru a calcula distribuția de sarcină electronică în câmpul descris de acel potențial, iar apoi se calculează potențialul creat de distribuția de sarcină găsită, se regăsește același potențial ca cel introdus inițial în calcule. Această condiție este suficientă pentru a găsi expresia corectă a potențialului efectiv.

Ecuația Schrödinger independentă de timp pentru un atom cu Z electroni are forma generală

$$\left[\sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \right] \psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \quad (\text{II-50})$$

unde termenul $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i$ este operatorul energiei cinetice pentru electronul i , $\vec{r}_i(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ vectorul de poziție al electronului i , în coordonate polare sferice, față de nucleul considerat fix, plasat în origine, $V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ energia potențială și $\psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z)$ funcția de undă a întregului sistem.

Introducerea potențialului efectiv permite separarea variabilelor în ecuația (II-50). Electronii fiind considerați independenți, energia potențială totală este egală cu suma a Z termeni de energie potențială, de aceeași

formă, $V(r)$, care depind fiecare de coordonata radială a unui singur electron

$$V_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = V(r_1) + V(r_2) + \dots + V(r_Z) \quad (\text{II-51})$$

Ecuția (II-50) se separă atunci în Z ecuații independente, care descriu fiecare un singur electron, având aceeași formă

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{II-52})$$

Parametrii care intervin în (II-52) se referă, desigur, la un singur electron. Se observă că este ales sistemul de coordonate sferice, în concordanță cu simetria sferică a câmpului de forțe descris prin $V(r)$.

În modelul electronilor independenți, energia totală a atomului este egală cu suma celor Z energii totale, corespunzătoare celor Z electroni, iar funcția de undă totală a atomului este egală cu produsul celor Z funcții de undă individuale, găsite după rezolvarea ecuației (II-52).

II-4-2 Metoda câmpului self-consistent

Forma potențialului efectiv $V(r)$ din ecuația (II-52) poate fi găsită prin metoda câmpului self-consistent. Algoritmul metodei se realizează în pași următori:

1. Se propune o primă formă pentru potențialul efectiv $V(r)$, care se alege astfel încât să fie respectate condițiile la limită

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{II-53})$$

cu o formulă de interpolare convenabilă pentru valori intermediare ale lui r . Condițiile la limită sunt suficient de corecte, deoarece, conform discuției din paragraful precedent, un electron situat foarte aproape de nucleu este supus atracției coulombiene practic a întregului nucleu de sarcină $+Ze$, în timp ce un electron situat foarte departe de nucleu se află sub acțiunea unei sarcini efective $+e$, nucleul fiind ecranat de

ceilalți $Z-1$ electroni. Formula de interpolare este propusă, în general, pornind de la modele cunoscute pentru atomi mai simpli.

2. Se rezolvă ecuația Schrödinger pentru un singur electron, de forma (II-52), cu potențialul $V(r)$ propus. Aceasta nu este o operație simplă, deoarece $V(r)$ are, de obicei, o formă matematică foarte complicată, iar partea radială a ecuației de undă trebuie rezolvată prin integrare numerică.

Funcțiile proprii ale unui electron din atom, găsite în această etapă, sunt notate

$$\psi_{\alpha}(r, \theta, \varphi), \psi_{\beta}(r, \theta, \varphi), \psi_{\gamma}(r, \theta, \varphi) \dots$$

fiind așezate în ordinea crescătoare a energiei (valorilor proprii) corespunzătoare

$$E_{\alpha}, E_{\beta}, E_{\gamma} \dots$$

Fiecare dintre simbolurile $\alpha, \beta, \gamma \dots$ se referă la setul complet de patru numere cuantice asociat unei stări staționare.

3. Se obține starea fundamentală a atomului, așezând succesiv cei Z electroni pe stările cuantice posibile, obținute în pasul precedent, în așa fel încât energia totală să fie minimă și să se respecte regula slabă a principiului de excluziune. Înseamnă că stările sunt ocupate cu electroni în ordinea crescătoare a energiei, iar electronilor li se asociază funcțiile de undă ale acestor stări, cu condiția ca stările cuantice să nu se repete.
4. Se calculează distribuția de sarcină electronică a atomului, folosind expresiile funcțiilor de undă asociate electronilor în pasul anterior.
5. Se calculează câmpul electric produs de distribuția totală de sarcină obținută în pasul precedent și se calculează apoi integrala câmpului pentru o estimare mai corectă a potențialului efectiv $V(r)$ care acționează asupra unui electron.

6. Se compară noul potențial efectiv obținut în pasul precedent cu cel introdus în calcule în pasul 1 al algoritmului. Dacă noul $V(r)$ este diferit, se repetă calculele de la pasul 2, cu utilizarea noului potențial. După câteva iterații ($2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 2$), se obține, în general, un $V(r)$ practic identic cu cel inițial. Acesta este potențialul efectiv self-consistent pentru acel atom.

Funcțiile și valorile proprii calculate cu $V(r)$ în pasul 2 și atribuite electronilor în pasul 3 al algoritmului descriu electronii în starea fundamentală a atomului.

În teoria Hartree, regula slabă a principiului de excluziune este respectată prin condiția din pasul 3 al algoritmului. În schimb, regula tare nu este respectată, deoarece nu se lucrează cu funcții de undă totale antisimetrice. Motivul este că o funcție antisimetrică ar presupune o combinație liniară de $Z! = Z(Z-1)(Z-2)\dots 1$ termeni, ceea ce înseamnă un număr foarte mare pentru majoritatea atomilor, cu excepția celor cu număr atomic Z foarte mic. Metoda descrisă este suficient de laborioasă fără a adăuga condiția de funcție totală antisimetrică.

Modul în care modelul atomilor cu mai mulți electroni este afectat de erori, din cauza utilizării unor funcții de undă care nu au simetrie definită, a fost verificat de Fock, care a făcut calcule riguroase pentru un număr restrâns de atomi și a comparat rezultatele sale cu ale lui Hartree. Din acest motiv, teoria atomilor cu mai mulți electroni este cunoscută și sub numele de *teoria Hartree-Fock*. Verificarea a arătat că pentru stările fundamentale ale atomilor este suficient să se lucreze cu regula slabă a principiului de excluziune, în schimb, pentru descrierea completă și corectă a stărilor excitate ale atomilor este necesar să se utilizeze funcții de undă totale antisimetrice.

II-4-3 Rezultatele teoriei Hartree

Teoria Hartree oferă informații despre atomii cu mai mulți electroni prin intermediul funcțiilor de undă proprii și al valorilor proprii (energiei). Funcțiile proprii, găsite în teoria lui Hartree pentru electronul aflat într-un câmp descris de acel potențial efectiv cu simetrie sferică, în atomul cu mai mulți electroni, sunt foarte asemănătoare cu funcțiile proprii ale electronului în atomul cu un electron. De fapt, acestea se pot scrie

$$\psi_{n,l,m_l,m_s} = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi) \cdot (m_s) = R_{n,l}(r) \cdot S_{l,m_l}(\theta, \varphi) \cdot (m_s) \quad (\text{II-54})$$

unde intervine același set de numere cuantice n, l, m_l, m_s utilizat pentru atomii cu un electron, iar numerele cuantice au aceleași valori și se află în aceleași relații cunoscute, adică

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3 \dots; \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \text{ pentru un } n \text{ dat;} \\ m_l &= l, l-1, \dots, -l \text{ pentru un } l \text{ dat;} \\ m_s &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

În relația (II-54) este desemnată prin (m_s) funcția de undă de spin, care este, bineînțeles, aceeași ca pentru atomii cu un electron, fiind vorba de funcția de undă de spin a unui electron individual.

Mai mult, partea unghiulară a funcției de undă, descrisă prin $S_{l,m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$, este exact aceeași cu cea de la atomii cu un electron, deoarece potențialul are în ambele cazuri simetrie sferică, ceea ce înseamnă că discuția referitoare la forma funcțiilor și la proprietățile distribuției unghiulare de sarcină în cazul hidrogenoizilor rămâne valabilă și pentru atomii cu mai mulți electroni.

Diferența dintre atomii cu mai mulți electroni și atomii cu un electron apare pentru partea radială a funcției de undă $R_{n,l}(r)$, deoarece în atomii cu mai mulți electroni $V(r)$ nu mai este un potențial de tip coulombian, cu o dependență simplă de tipul $V(r) \propto \frac{1}{r}$, ci o funcție cu o dependență foarte complicată de coordonata radială r . Potențialul efectiv $V(r)$ poate fi exprimat însă în schimb indirect, în mod convenabil, printr-o expresie de forma

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{II-55})$$

unde $Z(r)$ este *sarcina efectivă*. Este important de reținut că $Z(r)$ este, de fapt, un *număr atomic efectiv*, însă în limbajul curent se vorbește de sarcină efectivă, termenul fiind direct legat de sensul fizic al problemei.

În relația (II-55), $Z(r)$ este o funcție care „preia” dependența complicată de coordonata radială a lui $V(r)$, pentru ca restul expresiei să

păstreze o dependență de forma $\frac{1}{r}$, de tip coulombian. $Z(r)$ satisface condițiile la limită

$$Z(r) = \begin{cases} Z, & r \rightarrow 0 \\ 1, & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{II-56})$$

în acord cu condițiile (II-53) pentru $V(r)$ și cu discuția făcută la începutul paragrafului II-4. Această formă de exprimare a potențialului efectiv permite o interpretare sugestivă a modelului atomilor cu mai mulți electroni.

Utilizând funcțiile radiale $R_{n,l}(r)$ se poate calcula densitatea de probabilitate radială a electronilor din atom, iar reprezentarea grafică a densității de probabilitate oferă o imagine a distribuției electronilor aflați pe diferite stări (n,l) în funcție de distanța r față de nucleu.

Un exemplu tipic pentru o distribuție radială este prezentat în Figura II-5. Pe figură sunt reprezentate rezultatele calculelor din teoria Hartree pentru atomul de argon, prin intermediul mărimii $2(2l+1)4\pi r^2 R_{n,l}^2(r) = 2(2l+1)P_{n,l}(r)$, unde $P_{n,l}(r)$ este densitatea de probabilitate radială. Se cunoaște, din prima parte a acestei discipline, că $P_{n,l}(r)$ rezultă din relația

$$P_{n,l}(r) dr = R_{n,l}^2(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II-57})$$

care definește probabilitatea de a găsi electronul, aflat în starea cuantică (n,l) , la o distanță față de nucleu cuprinsă între r și dr , după orice direcție din spațiu (factorul $4\pi r^2 dr$ reprezintă volumul cuprins între două sfere de rază r și $r+dr$ și rezultă din expresia elementului de volum în coordonate sferice).

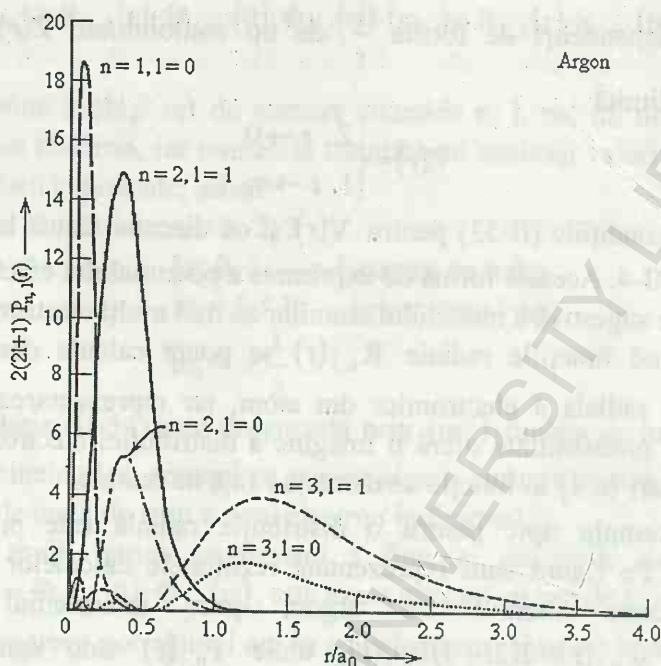


Figura II-5 Densitatea de probabilitate radială pentru stările cuantice (n, l) ale atomului de argon, în funcție de r/a_0 , coordonata radială în unități a_0 (raza primei orbite Bohr)

Deoarece pentru n și l date, numărul cuantic m_l poate lua $(2l+1)$ valori, iar pentru fiecare dintre acestea m_s poate lua două valori, cantitatea $2(2l+1)P_{n,l}(r)$ reprezintă densitatea de probabilitate radială pentru starea cuantică (n, l) , înmulțită cu numărul total de electroni care pot popula această stare (în acord cu principiul de excluziune). Așezarea celor 18 electroni ai atomului de argon ($Z=18$) aflat în stare fundamentală, pe diferitele stări cuantice posibile se face astfel: doi electroni pe starea $(n=1, l=0)$, doi electroni pe starea $(n=2, l=0)$, șase electroni pe starea $(n=2, l=1)$, doi electroni pe starea $(n=3, l=0)$, șase electroni pe starea $(n=3, l=1)$. Acest aranjament asigură condiția de energie minimă, așa cum se va justifica în paragraful următor.

Figura II-6 prezintă *densitatea de probabilitate radială totală* $P(r)$ pentru atomul de argon. $P(r)$ este suma densităților de probabilitate din Figura II-5, pentru toate valorile n și l ale stărilor populate cu electroni în atom, adică

$$P(r) = \sum_n \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1)P_{n,l}(r) \quad (\text{II-58})$$

Pe aceeași figură este reprezentată și sarcina efectivă $Z(r)$, definită prin relația (II-55).

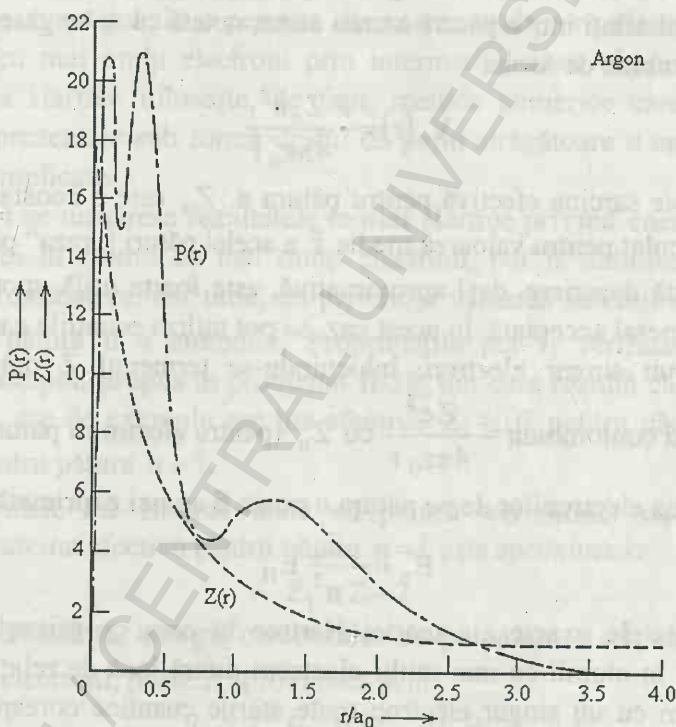


Figura II-6 Densitatea de probabilitate radială totală $P(r)$ și sarcina efectivă $Z(r)$ pentru atomul de argon, în funcție de r/a_0 , coordonata radială în unități a_0 (raza primei orbite Bohr)

Exemplul din Figura II-5 arată că pentru toți electronii având același număr cuantic n , densitatea de probabilitate are valori semnificative aproximativ în același interval de valori ale lui r , adică electronii tind să se

grupeze, din punct de vedere al distanței r față de nucleu, în aceeași regiune spațială. De aceea se consideră că toți acești electroni formează o *pătură electronică*. Mai mult, intervalul de valori ale lui r pentru care valorile densității de probabilitate sunt relativ mari („grosimea“ păturii), așa cum se observă din exemplul din Figura II-6, este suficient de restrâns pentru ca să se poată considera că $Z(r)$ are o valoare destul de bine definită pentru o pătură dată.

Rezultate asemănătoare au fost obținute pentru diferiți atomi și au condus la ideea că teoria Hartree poate fi descrisă sugestiv, considerând că toți electronii aflați într-o pătură a unui atom, notată cu n , se găsesc într-un câmp coulombian de forma

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{II-59})$$

unde Z_n este sarcina efectivă pentru pătura n . Z_n este o constantă, egală cu $Z(r)$ calculat pentru valoarea medie $\bar{r}$ a acelei pături („raza“ păturii).

Această descriere, deși aproximativă, este foarte utilă, motiv pentru care este general acceptată. În acest caz, se pot utiliza ecuațiile care descriu atomii cu un singur electron, înlocuindu-se termenul Z din expresia

potențialului coulombian $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ cu Z_n (pentru electronii păturii n).

Energia electronilor de pe pătura n poate fi atunci exprimată prin

$$E_n = -\frac{Z_n}{n^2} E_H \quad (\text{II-60})$$

Rezultatele exacte ale teoriei Hartree în ceea ce privește energia electronilor în atomii cu mai mulți electroni diferă însă de relația (II-60). Într-un atom cu un singur electron toate stările cuantice corespunzătoare unei pături n au exact aceeași energie E_n (dacă se neglijează interacțiunea spin-orbită), de unde rezultă că toate stările unei pături n sunt degenerate. Acest lucru nu mai este valabil pentru atomii cu mai mulți electroni, pentru care în teoria Hartree se demonstrează că energia depinde de două numere cuantice, n și l , fiind notată $E_{n,l}$. Datorită acestui tip de dependență este convenabil să se considere că fiecare pătură n a atomului este compusă din mai multe *subpături*, corespunzătoare valorilor lui l pentru acel n . Rezultă

că o pătură electronică n conține n subpături. Toți electronii dintr-o subpătură au aceleași numere cuantice n și l și astfel au aceeași energie totală (în aproximația Hartree, care neglijează interacțiunea spin-orbită, precum și alte interacțiuni mai slabe). În aceste condiții, relația (II-60) ar putea fi rescrisă sub forma

$$E_{n,l} = -\frac{Z_{n,l}^2}{n^2} E_H \quad (\text{II-61})$$

Este important însă de reținut că (II-60) sau (II-61) sunt doar formule aproximative. Aproximația introdusă prin relațiile (II-59), (II-60) sau (II-61) are avantajul de a permite discutarea multor rezultate ale teoriei atomilor cu mai mulți electroni prin intermediul unor expresii analitice, deși teoria Hartree folosește, de fapt, metode numerice care conduc la rezultate prezentate sub forma destul de puțin atrăgătoare a unor tabele și grafice complicate.

Dacă se urmăresc rezultatele teoriei Hartree privind energia totală a electronului în atomii cu mai mulți electroni, pot fi stabilite o serie de reguli, aproximative, dar utile, cu privire la valoarea sarcinii efective Z_n pentru o pătură n a atomului. Proprietățile pot fi verificate printr-un exercițiu simplu, propus în problema II-28, din care rezultă că atomul Ar, cu $Z=18$, are de exemplu sarcina efectivă $Z_1 \cong 16$ pentru pătura $n=1$ și $Z_1 \cong 3$ pentru pătura $n=3$.

Calculule lui Hartree arată că pentru toți atomii cu mai mulți electroni sarcina efectivă pentru pătura $n=1$ este aproximativ

$$Z_1 \cong Z - 2 \quad (\text{II-62})$$

În consecință, energia electronilor de pe pătura $n=1$, în atomul cu mai mulți electroni, poate fi aproximată prin

$$E_1 \cong Z_1^2 E_H \cong (Z - 2)^2 E_H \quad (\text{II-63})$$

unde E_H este energia electronului în starea fundamentală a atomului de hidrogen.

Pe de altă parte, electronii de pe păturile exterioare, cu n mare, sunt puternic ecranați față de nucleu, astfel încât atracția căreia îi sunt supuși este comparabilă cu cea care acționează asupra electronului în câmpul nucleului cu o singură sarcină electrică din atomul de hidrogen. Dar

ecranarea nu este perfectă, astfel încât nu se poate obține valoarea teoretică $Z_n = 1$.

Calculule lui Hartree demonstrează că se poate considera, cu o aproximație suficient de bună, că pentru ultima pătură a unui atom cu mai mulți electroni

$$Z_n \cong n \quad (\text{II-64})$$

iar energia totală a electronilor de pe această pătură poate fi aproximată prin

$$E_n \cong \frac{Z_n^2}{n^2} E_H \cong E_H \quad (\text{II-65})$$

Valorile lui Z_n pentru păturile intermediare nu pot fi stabilite, nici măcar cu aproximație, prin relații la fel de simple ca (II-62) și (II-64), Z_n luând valori între $\sim (Z - 2)$ și n , descrescătoare cu creșterea lui n .

Rezultatele descrise mai sus, cu privire la evoluția lui Z_n , conduc la o serie de consecințe importante privind proprietățile atomilor cu mai mulți electroni. Pentru aceasta mai trebuie notat că pe măsură ce atomul conține mai mulți electroni, numărul păturilor ocupate cu electroni crește, dar aceasta se face lent, deoarece, așa cum se va discuta în paragraful următor, pe o pătură se poate așeza un anumit număr de electroni, astfel încât n crește mult mai lent față de creșterea numărului atomic Z . De exemplu, pentru uraniu ($Z = 92$) se ajunge abia la pătura $n = 7$.

Una din consecințe se referă la energia atomilor cu mai mulți electroni. Astfel, din relația (II-65) rezultă că *energia totală a unui electron de pe ultima pătură a oricărui atom este comparabilă cu cea a electronului în starea fundamentală a atomului de hidrogen*. Mai mult, distribuția nivelurilor energetice ale atomului cu mai mulți electroni este asemănătoare cu cea a atomului de hidrogen, descrisă în prima parte a acestei discipline. Odată cu creșterea lui n , energia crește, adică devine mai puțin negativă. *Energia totală a electronului într-un atom cu mai mulți electroni crește foarte rapid cu creșterea lui n pentru valori n mici, urmând o creștere mai lentă pentru n mari*. Ca rezultat, *nivelurile energetice se apropie din ce în ce mai mult cu creșterea lui n , iar energia rămâne negativă pentru orice electron legat în atom*.

O altă consecință se referă la *dimensiunea atomilor*. În atomii cu mai mulți electroni, păturile interioare, cu n mic, au rază foarte mică, deoarece

ecranarea este foarte slabă, iar atracția exercitată de nucleu asupra electronilor este puternică. Raza medie a unei pături n , în atomul cu mai mulți electroni, poate fi scrisă, în aproximația prezentată în acest paragraf, la fel ca pentru atomul cu un singur electron, diferența fiind înlocuirea lui Z cu Z_n .

Raza medie a păturii n devine astfel

$$\bar{r}_n = \frac{n^2 a_0}{Z_n} \quad (\text{II-66})$$

unde a_0 este raza primei orbite Bohr.

Folosind (II-62) și (II-64) rezultă că raza păturii $n=1$ într-un atom cu număr atomic Z este mai mică decât cea a păturii $n=1$ în atomul de hidrogen cu un factor $\sim 1/(Z-2)$

$$\bar{r}_1 \cong \frac{r_{\text{hidrogen}}}{Z_1} \cong \frac{r_{\text{hidrogen}}}{Z-2} \quad (\text{II-67})$$

iar raza ultimei pături devine

$$\bar{r}_n \cong \frac{n^2 a_0}{n} \cong n a_0 \quad (\text{II-68})$$

Această formulă aproximativă descrie corect faptul că *raza ultimei pături populate crește foarte lent cu creșterea numărului atomic*. De altfel, rezultate exacte ale teoriei arată că raza este de numai trei ori mai mare, pentru elementele cu cele mai mari Z cunoscute, decât pentru hidrogen. Cum raza ultimei pături populate reprezintă, de fapt, dimensiunea atomului, proprietatea precedentă se aplică direct pentru dimensiunea atomului.

Cu toate acestea, este larg răspândită concepția greșită conform căreia atomii cu număr atomic mai mare au dimensiuni mult mai mari decât atomii cu număr atomic mic. Măsurători experimentale asupra atomilor, moleculelor și solidelor arată că acest lucru nu este adevărat. Teoria Hartree explică aceasta prin faptul că, odată cu creșterea sarcinii nucleare la creșterea lui Z , păturile interioare ale atomilor se contractă rapid, de unde rezultă că *toți atomii au dimensiuni comparabile*.

II-4-4 Stările fundamentale ale atomilor cu mai mulți electroni și tabelul periodic al elementelor

Majoritatea proprietăților elementelor chimice sunt funcție periodică de numărul atomic Z al atomilor din care este constituit acel element. Numărul atomic Z reprezintă numărul de protoni din nucleul atomului. Pentru atomul neutru Z reprezintă, de asemenea, numărul electronilor săi.

Mendeleev a fost cel care a observat prima dată, în 1869, că periodicitatea poate fi reprezentată sugestiv sub forma unui tabel. Este vorba despre binecunoscutul *tabel periodic al elementelor*. În Figura II-7 este prezentată o versiune modernă a tabelului, unde sunt figurate numai informații legate de discuția din acest paragraf. O altă versiune a tabelului periodic, cu mai multe informații, este prezentată în Figura II-10. Fiecare element este reprezentat în tabel prin simbolul său chimic și prin numărul său atomic, iar elementele cu proprietăți chimice și fizice asemănătoare se găsesc pe aceleași coloane.

Descoperirea tabelului periodic a fost un moment revoluționar pentru chimie. Interpretarea sa a fost făcută pe baza rezultatelor teoriei lui Hartree pentru atomii cu mai mulți electroni și a constituit un moment marcant pentru dezvoltarea fizicii moderne. *Interpretarea tabelului periodic se bazează pe ordonarea, în funcție de energie, a subpăturilor electronice ale unui atom cu mai mulți electroni, așa cum rezultă din teoria Hartree, și pe ocuparea acestor subpături cu electroni, conform principiului de excluziune.*

Subpăturile unui atom sunt desemnate prin simboluri asociate numerelor cuantice n și l ale acelei subpături. n este specificat prin valoarea sa, iar l prin notațiile spectroscopice cunoscute din partea întâi a disciplinei (Tabelul II-2), simbolul subpăturii fiind de forma $n[l]$. Ocuparea păturilor și subpăturilor cu electroni se face în acord cu principiul lui Pauli, conform căruia doi electroni ai aceluiași atom nu se pot afla în aceeași stare cuantică. O stare cuantică este definită complet prin ansamblul de patru numere cuantice n , l , m_l și m_s . Pentru un electron, m_s poate avea două valori, iar pentru un l dat (se subînțelege și n dat) m_l poate lua $2l+1$ valori, de unde rezultă că o subpătură electronică (n,l) completă conține

maximum $2(2l+1)$ electroni. O pătură electronică n conține atunci
maximum $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ electroni.

Tabel II-2 Notății spectroscopice ale stărilor electronului în atom în funcție de numărul cuantic l

1	0	1	2	3	4	5	6	...
Notăție	s	p	d	f	g	h	i	...

Tabelul II-3 prezintă ordonarea după energie a subpăturilor electronice ale unui atom cu mai mulți electroni, așa cum rezultă din teoria Hartree, în cazul unui număr atomic Z nu prea mare. Se observă că ordonarea nu se face exact după numerotarea subpăturilor. Aceasta se datorează faptului că energia, $E_{n,l}$, depinde și de n și de l , astfel încât apar uneori inversiuni între energiile unor subpături față de ordinea obținută prin numerotare. Este dificil de stabilit o regulă generală, singurele condiții care se respectă fiind că pentru un n dat, subpătura cu cel mai mic l are cea joasă energie, iar pentru un l dat, subpătura cu cel mai mic n are energia cea mai joasă. Trebuie să subliniem că Tabelul II-3 nu descrie ordonarea după energie a *tuturor* subpăturilor *oricărui* tip de atom, ci numai ordonarea după energie a subpăturilor *exterioare* ale unui atom dat. Ordonarea variază cu numărul atomic Z , după cum arată Figura II-8, pe care curbele sunt trasate pornind de la acea valoare a lui Z pentru care începe ocuparea fiecărei subpături. Pe figură apar numai elementele până la mercur ($Z=80$).

În Figura II-8 trebuie ținut seama că reprezentarea este mult simplificată, scopul fiind numai demonstrarea modului în care apar inversiuni în ordonarea după energie a subpăturilor. Energia unei anumite subpături, de exemplu $1s$, nu este constantă pentru toți atomii, ci depinde de Z . Scala energiei este diferită pentru fiecare valoare a lui Z , reprezentarea din figură trebuind urmărită de jos în sus, pentru un Z dat, nu de la stânga la dreapta pentru fiecare subpătură.

[illegible]

Figura II-7 Tabelul periodic al elementelor și configurațiile electronice ale acestora

Tabel II-3 Ordonarea după energie a subpăturilor electronice

Numerele cuantice n, l	Subpătura	Numărul maxim de electroni $2(2l+1)$	
...	...	...	
...	...	...	
6, 2	6d	10	
5, 3	5f	14	
7, 0	7s	2	
6, 1	6p	6	
5, 2	5d	10	
4, 3	4f	14	
6, 0	6s	2	
5, 1	5p	6	
4, 2	4d	10	
5, 0	5s	2	↑ energia crește (devine mai puțin negativă)
4, 1	4p	6	
3, 2	3d	10	
4, 0	4s	2	
3, 1	3p	6	
3, 0	3s	2	
2, 1	2p	6	
2, 0	2s	2	
1, 0	1s	2	← cea mai joasă energie (negativă)

Proprietățile unui atom sunt determinate de proprietățile învelișului său electronic. Starea unui electron este specificată complet printr-un set de patru numere cuantice, însă în teoria Hartree sunt necesare numai două numere cuantice, n și l . În această aproximație, starea unui atom este determinată prin specificarea numerelor cuantice n și l ale tuturor

electronilor săi. Aceasta se numește *configurația electronică a atomului* și descrie ocuparea subpăturilor atomului cu electroni.

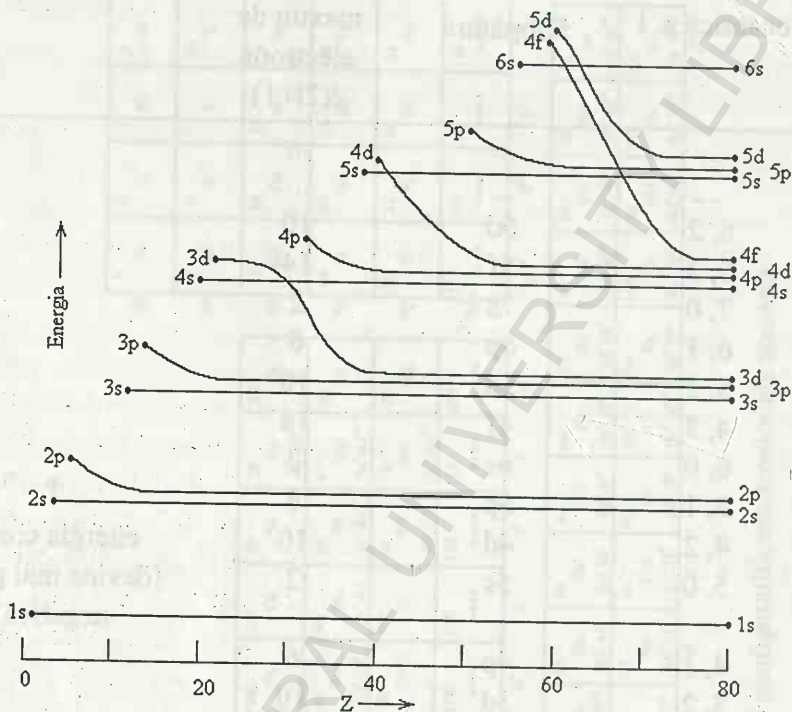
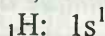


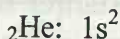
Figura II-8 Reprezentare schematică a ordonării după energie a subpăturilor unui atom cu mai mulți electroni, în funcție de numărul atomic Z (scala energiei nu este liniară, variază cu Z)

Configurația stării fundamentale a unui atom arată modul în care cei Z electroni se așează pe subpături, în ordinea crescătoare a energiilor, astfel încât o subpătură să conțină maximum $2(2l+1)$ electroni.

De exemplu, configurația electronică a atomului de hidrogen este



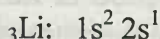
Configurația electronică a atomului de heliu este



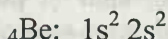
În aceste notații, numărul scris în partea stângă jos a simbolului chimic reprezintă numărul atomic Z al atomului, iar numărul scris în partea

dreaptă sus a simbolului subpăturii desemnează numărul de electroni de pe subpătură.

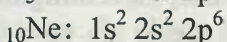
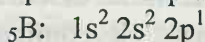
Pentru atomul de litiu, cel de al treilea electron se va așeza pe subpătura 2s, deoarece subpătura 1s este completată cu doi electroni. Configurația sa electronică este



Atomul de beriliu își completează subpătura 2s în configurația electronică

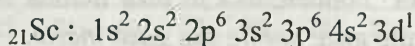


Pentru următoarele șase elemente, de la bor până la neon, electronii adiționali ocupă subpătura 2p. Ca exemplu



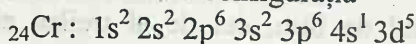
Se observă că tabelul periodic din Figura II-7 este împărțit vertical în patru blocuri, marcate prin simboluri pentru fiecare linie și fiecare coloană. Liniile orizontale sunt marcate, în acord cu Tabelul II-3, prin simbolul subpăturii exterioare, pe cale de a fi ocupată cu electroni, pentru elementele de pe acea linie. Coloanele sunt marcate fiecare prin simboluri care arată configurația electronică a subpăturii exterioare pentru elementele de pe acea coloană. Pe o coloană se găsesc elemente având aceeași configurație electronică pe subpătura exterioară, ceea ce explică proprietățile chimice și fizice asemănătoare ale acestor elemente, după cum se va discuta în Capitolul III. Este ușor de înțeles acum că cele patru blocuri corespund completării subpăturilor s, p, d și, respectiv, f. Blocul subpăturilor f este plasat sub celelalte trei, din motive evidente de reprezentare compactă a tabelului periodic. În mod riguros, cele 14 coloane ale acestui bloc, care corespund lantanidelor și actinidelor, elemente numite și pământuri rare, ar trebui plasate între blocul subpăturilor s și cel al subpăturilor p.

Scrierea configurațiilor electronice ale atomilor devine astfel un exercițiu simplu. De exemplu, configurația electronică a atomului de scandiu este



Dacă se urmărește însă tabelul periodic în continuare se observă că există unii atomi pentru care ultimii câțiva electroni nu se găsesc în stările anticipate prin schema descrisă. Pentru astfel de atomi, configurațiile

respective sunt notate separat. De exemplu pentru atomul de crom, în loc de $4s^2 3d^4$ avem $4s^1 3d^5$, de unde rezultă configurația



Acest comportament se explică prin faptul că energia de separare între unele niveluri, de exemplu $4s$ și $3d$ în cazul Cr, este atât de mică, încât uneori energia minimă corespunzătoare stării fundamentale a atomului se obține prin inversarea ordinii în care sunt ocupate subpăturile. Situații similare, după cum se vede, apar și pentru alți atomi care au subpătura exterioară de tip d , precum și pentru unele elemente din grupa pământurilor rare. Pentru astfel de atomi, se vorbește, de fapt, despre multiconfigurație, starea atomului fiind descrisă cel mai bine printr-un „amestec“, în proporții determinate, de configurații electronice, în care unul sau mai mulți electroni se găsesc fie pe o subpătură fie pe o alta, foarte apropiate în energie. Configurația notată în tabelul periodic este cea mai probabilă (îi corespunde cea mai mare proporție din „amestec“) pentru atomul respectiv.

Pe de altă parte, astfel de inversiuni nu apar niciodată pentru elemente cu subpătura exterioară de tip s sau p (primele două și ultimele șase coloane din tabel), din cauza diferențelor mari de energie între orice subpătură s și subpătura p precedentă și, respectiv, între orice subpătură p și subpăturile s și d precedente. În special, diferențele de energie între subpăturile s și subpăturile p precedente sunt foarte mari, după cum se observă și pe Figura II-8, ceea ce are drept consecință importantă faptul că elementele din ultima coloană a tabelului periodic (${}^{10}\text{Ne}$, ${}^{18}\text{Ar}$, ${}^{36}\text{Kr}$, ${}^{54}\text{Xe}$ și ${}^{86}\text{Rn}$) au prima stare excitată foarte îndepărtată în energie de starea fundamentală. Aceste elemente necesită energii mari pentru excitație și pentru ionizare. Mai mult, configurația lor electronică, cu pături complete, care nu creează câmpuri externe, face foarte dificilă interacțiunea acestor elemente cu alți atomi pentru a forma combinații chimice. Aceste elemente au temperaturi de fierbere și de înghețare foarte scăzute, deoarece au tendința de a „evita“ condensarea în fază lichidă sau formă solidă. Aceste elemente sunt numite *gaze nobile* sau *gaze inerte*.

De altfel, acesta este motivul pentru care heliul este așezat în grupa gazelor nobile, în loc să se afle pe coloana a doua a tabelului căreia îi corespunde configurația subpăturii sale exterioare, p^2 . Primul subnivel liber

În atomul de heliu este un subnivel s, astfel prima stare excitată a acestuia are o energie foarte ridicată. În plus, în starea fundamentală, atomul are o configurație cu pături complete care nu produce câmp exterior. Heliul poate fi considerat „cel mai nobil“ dintre gazele inerte, caracterizat de valori excepțional de mari ale energiilor pentru diferitele stări electronice. De notat totuși că gazele nobile nu sunt absolut inerte, ele pot forma combinații chimice, însă foarte rar, în condiții speciale.

Proprietățile speciale ale gazelor nobile pot fi evidențiate și cu ajutorul Figurii II-9, unde sunt reprezentate valorile energiei de legătură a unui electron de pe subpătura exterioară pentru diferitele elemente chimice din tabelul periodic. Această energie reprezintă, în același timp, *energia de ionizare* a atomului, adică energia necesară pentru a scoate un electron legat pe ultimul nivel din atom. Se observă că energia de ionizare oscilează în jurul unei valori medii independente de Z , ceea ce este în acord cu rezultate ale teoriei Hartree care au fost prezentate în paragraful precedent, și anume că energia totală a electronilor de pe subpăturile exterioare este aproximativ aceeași pentru întreg tabelul periodic. Oscilațiile însă sunt destul de accentuate și se remarcă valorile deosebit de mari în cazul gazelor nobile.

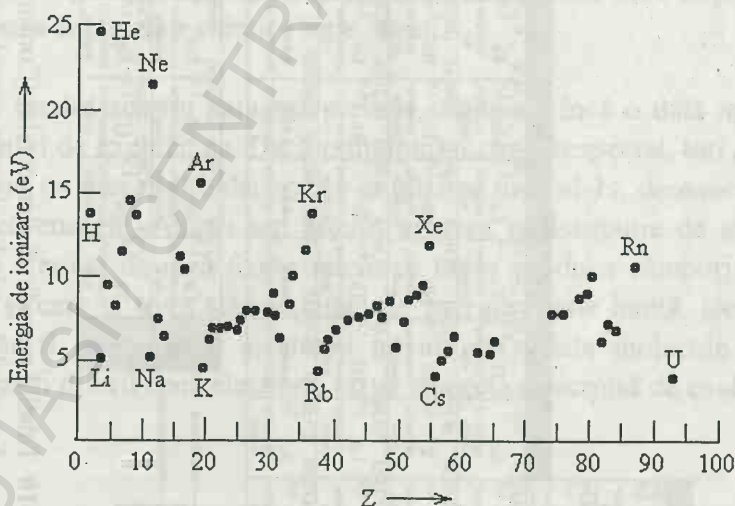


Figura II-9 Energia de ionizare a atomilor în funcție de numărul atomic Z

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	14
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	----

Pe de altă parte, se observă că valorile cele mai mici ale energiei de ionizare corespund elementelor chimice din prima coloană a tabelului, ${}^3\text{Li}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{19}\text{K}$, ${}^{37}\text{Rb}$, ${}^{55}\text{Cs}$ și ${}^{87}\text{Fr}$. Aceste elemente formează grupa *alcalinelor* (sau metalele alcaline). Acești atomi conțin un singur electron slab legat pe ultima subpătură s, astfel încât se pot ioniza foarte ușor pentru a trece într-o configurație stabilă cu pături complete. Din acest motiv, alcalinele sunt elemente foarte active chimic, având valența +1.

La cealaltă extremă se situează *halogenii*, elemente din penultima coloană a tabelului, ${}^9\text{F}$, ${}^{17}\text{Cl}$, ${}^{35}\text{Br}$, ${}^{53}\text{I}$ și ${}^{85}\text{At}$, cărora le lipsește un singur electron pe subpătura exterioară p pentru a forma o configurație cu pături complete. Acești atomi au valori relativ mari ale energiei de ionizare, fiind în schimb caracterizați printr-o puternică *afinitate electronică*. Halogenii sunt, de asemenea, elemente foarte active chimic și au valența -1.

Discuția poate fi purtată asemănător și pentru elementele din celelalte grupe din tabelul periodic.

Configurația electronică a atomilor permite interpretarea multor proprietăți chimice și fizice ale acestora. De exemplu, o mărime importantă, care este specificată întotdeauna în tabelul periodic, este electronegativitatea (Figura II-10). Această mărime, despre care se va discuta în Capitolul III, permite „compararea” atomilor între ei și intervine în formarea legăturilor chimice între atomi.

În finalul acestui paragraf, trebuie subliniată încă o dată importanța principiului de excluziune. Dacă principiul nu ar fi respectat, toți electronii unui atom cu mai mulți electroni s-ar găsi pe nivelul 1s, deoarece are cea mai mică energie. Atunci toți atomii ar avea o distribuție de sarcină cu simetrie sferică, de rază foarte mică, ce nu ar produce câmpuri electrice externe și care ar avea stări excitate de energie foarte înaltă. De fapt *toți* atomii ar fi gaze nobile și atunci nu ar mai exista molecule. Întregul univers ar fi diferit dacă electronii nu ar respecta principiul de excluziune!

II-5 SPECTRE DE RADIATIE X

O confirmare a modelului atomilor cu mai mulți electroni o constituie și spectrele de radiație X ale atomilor. Într-un tub de radiație X, ca cel din Figura II-11, un fascicul de electroni, emiși de un catod încălzit, este accelerat până la energii cinetice de ordinul 10^4 eV într-o diferență de potențial aplicată între catod și anod, după care lovește anodul. Detaliile privind construcția tuburilor de radiație X au fost prezentate în prima parte a acestei discipline.

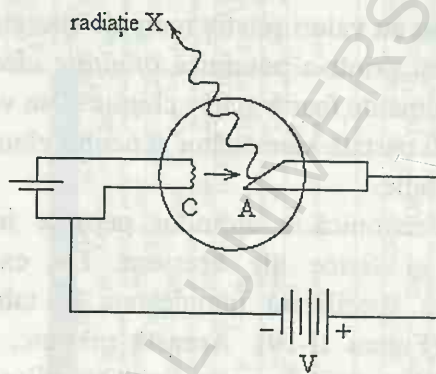


Figura II-11 Reprezentare schematică a unui tub de radiație X

Electronii care pătrund printre atomii substanței din care este confecționat anodul trec la diferite distanțe față de electronii aflați pe *păturile interioare* ale atomilor respectivi. Prin interacțiuni coulombiene între un electron foarte rapid din fascicul și un electron al atomului, acesta din urmă poate căpăta suficientă energie pentru a fi scos, de pe nivelul de energie de legătură foarte mare pe care se află, în afara atomului. Procesul conduce la excitarea atomului pe o stare de energie foarte înaltă, deoarece unul din electronii săi puternic legați lipsește (energii de legătură de ordinul 10^4 eV). Atomul revine, în final, în starea fundamentală prin emisia unui spectru constituit din fotoni de energie foarte mare, numit *spectru de radiație X*.

Trebuie reamintit aici că interacțiunea dintre un electron din fascicul și un electron de pe subpătura exterioară a unui atom, care este relativ slab legat în atom, conduce la excitarea atomului într-o stare de energie joasă și

la producerea spectrului optic. Energiile implicate în producerea spectrelor optice sunt de ordinul a câțiva eV, până la cel mult 10-20 eV.

Spectrul obținut într-un tub de radiație X constă dintr-un spectru de linii, suprapus peste un spectru continuu. Aspectul tipic este cel din Figura II-12. Spectrul continuu se datorează procesului de tip bremsstrahlung (în germană „radiație de frânare”), în care electronii din fascicul sunt frânați prin împrăștierea de către nucleele atomilor din anod. Profilul spectrului bremsstrahlung depinde, în principal, de energia fasciculului de electroni. În schimb, profilul spectrului de linii obținut într-un tub de radiație X este caracteristic tipului de atomi ai substanței din care este constituit anodul.

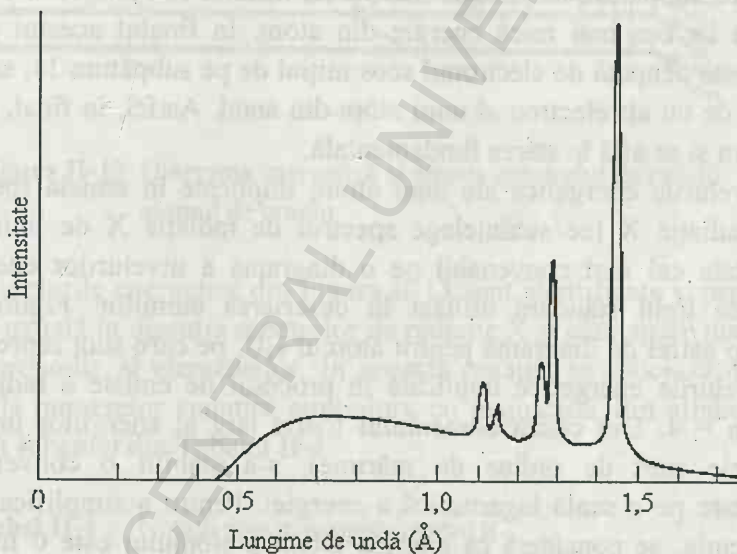


Figura II-12 Spectru tipic de radiație X (obținut într-un tub cu anodul din wolfram)

Spectrele de radiație X sunt în bună concordanță cu rezultatele teoriei Hartree și modelul general acceptat pentru atomii cu mai mulți electroni, prezentat în acest capitol. Pentru a exemplifica acest lucru, se consideră că un electron este scos inițial de pe subpătura 1s a unui atom din substanța anodului tubului. În prima etapă a procesului de dezexcitare, care are loc foarte rapid după excitarea atomului, un electron aflat pe una din

subpăturile de energie mai mică decât $1s$ se poate dezexcita pe subpătura $1s$, pe care există o vacanță. Acesta poate fi, de exemplu, un electron de pe subpătura $2p$. În urma procesului, atomul rămâne tot într-o stare excitată, dar de energie considerabil redusă (deoarece energia de legătură pe subpătura $2p$ este semnificativ mai mică decât cea de pe $1s$). Conservarea energiei se respectă prin emisia unui foton de energie egală cu diferența de energie între cele două stări excitate ale atomului, adică în acest exemplu cu diferența între energiile stărilor $1s$ și $2p$. Tipic se realizează o succesiune de astfel de pași de dezexcitare, în care vacanța de pe $2p$ poate fi ocupată de un electron de pe $3d$, ceea ce lasă o vacanță pe $3d$, iar aceasta poate fi ocupată de un electron de pe $4p$ etc. La fiecare pas, vacanța „sare” pe următoarea subpătură de energie mai mică, tinzând să ajungă, în final, pe subpătura cu cea mai mică energie din atom. În finalul acestui proces, vacanța este ocupată de electronul scos inițial de pe subpătura $1s$, sau, mai frecvent, de un alt electron al unui atom din anod. Astfel, în final, atomul este neutru și se află în starea fundamentală.

Nivelurile energetice ale unui atom, implicate în emisia spectrului său de radiație X (se subînțelege spectrul de radiație X de linii), sunt reprezentate cel mai convenabil pe o diagramă a nivelurilor energetice diferită de tipul standard utilizat în descrierea atomilor. Figura II-13 prezintă o astfel de diagramă pentru atomul ${}_{92}\text{U}$, pe care sunt reprezentate toate nivelurile energetice implicate în procesul de emisie a radiației X până la $n = 4$. Din cauza domeniului foarte larg al energiilor implicate (diferențele sunt de ordine de mărime), s-a stabilit o convenție de reprezentare pe o scală logaritmică a energiei. Pentru a simplifica și mai mult discuția, se consideră că energia totală a atomului este 0 în starea fundamentală (nu este reprezentată pe figură, dar nu restrânge sensul fizic al problemei).

Cea mai importantă diferență între diagrama nivelurilor energetice a spectrului de radiație X și diagrama standard a nivelurilor energetice a unui atom este că pe diagrama spectrului de radiație X nu este figurată *energia de legătură*, ci *energia de excitare*, adică energia atomului atunci când un electron având numerele cuantice n, l, j (notații valabile de la modelul vectorial al atomului) *lipsește* din atom. Diagrama din Figura II-13 reprezintă nivelurile energetice ale *vacanței* având numerele cuantice n, l, j ,

ocupate succesiv la deplasarea vacanței de pe o subpătură a atomului pe următoarea, cu emisia liniilor spectrului de radiație X. Energiile de pe diagrama din Figura II-13 sunt pozitive.

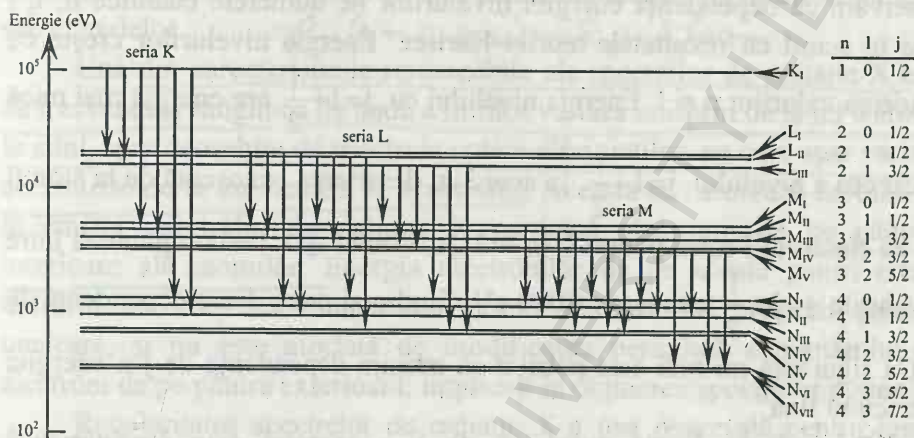


Figura II-13 Diagrama energetică și emisia spectrului de radiație X pentru atomul de uraniu

Nivelurile energetice din Figura II-13 sunt identificate și printr-o altă notație, uzuală în discuția spectrelor de radiație X și care apare uneori și pe tabelul periodic al elementelor. În această notație, se asociază diferitelor valori ale numerelor cuantice simboluri, cu majusculă, din alfabetul latin, conform schemei din Tabelul II-4.

Tabel II-4 Notații spectroscopice pentru n

n	0	1	2	3	4	...
Notație	K	L	M	N	O	...

Nivelul cu $n=1$ este numit nivel K, cel cu $n=2$ este nivel L etc. Analog, pătura electronică cu $n=1$ este numită pătura K etc. Lângă aceste simboluri, în dreapta jos, se utilizează numerale romane pentru a marca nivelurile care au același n , în ordinea descrescătoare a energiei. Astfel, în

ordinea descrescătoare a energiei, cele trei niveluri L sunt notate L_I , L_{II} și L_{III} . Acestea corespund, de fapt, celor trei subpături ale păturii $n=2$.

Ținând seama de convenția de reprezentare din Figura II-13, observăm că dependența energiei nivelurilor de numerele cuantice n , l , j este în acord cu rezultatele teoriei Hartree. Energia nivelurilor crește cu scăderea valorilor n și l . Energia nivelului cu $j=1+\frac{1}{2}$ are energia mai mică

decât cea a nivelului $j=1-\frac{1}{2}$, în acord cu descrierea cunoscută de la atomii

cu un electron. Pentru pătura L ($n=2$) în atomul ${}_{92}\text{U}$, descompunerea între nivelurile $j=1\pm\frac{1}{2}$ depășește 2000 eV, fiind mai mare decât dependența de

l . Cu siguranță nu mai este potrivit să numim dependența de j a energiei „structură fină”.

Dependența foarte puternică de j a energiei este caracteristică păturilor interioare ale tuturor atomilor, cu excepția celor cu Z foarte mic și este datorată, în special, creșterii puternice a interacțiunii spin – orbită, dar și corecției relativiste datorate vitezei foarte mari a electronului de pe aceste pături.

Producerea spectrelor de radiație X este așadar foarte convenabil descrisă prin salturile succesive ale vacanței, create pe un nivel de energie (de excitare) foarte mare, pe niveluri de energie din ce în ce mai mică. La fiecare tranziție este emis un foton de radiație X, care preia diferența de energie (energia în exces), cu frecvența descrisă de relația cunoscută $E=h\nu$. Tranzițiile au loc conform regulilor de selecție valabile pentru tranzițiile radiative ale electronilor în atom, și anume

$$\Delta l = \pm 1 \quad (II-69)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

Pe diagrama din Figura II-13, sunt reprezentate numai tranzițiile care îndeplinesc condițiile (II-69). Toate liniile emise în aceste tranziții formează spectrul caracteristic de radiație X al unui atom. Toate tranzițiile de pe nivelul K produc liniile așa-numitei serii K, unde K_α corespunde tranziției pe nivelul L, K_β tranziției pe M etc. Toate tranzițiile de pe nivelul L produc liniile seriei L ș.a.m.d.

Lungimea de undă a multor linii ale radiației X este de ordinul Å. Acesta este ordinul de mărime al dimensiunii unei molecule tipice, sau al distanței dintre atomi sau molecule în cristale. De aceea, radiația X poate fi folosită în experimente de difracție, pentru a studia structura moleculelor sau cristalelor.

λ, λ - variază uniform
Una din caracteristicile remarcabile ale spectrelor de radiație X este că frecvența și lungimea de undă a liniilor variază uniform de la un element la altul, spre deosebire de spectrele optice ale atomilor, pe care apar variații accentuate de la un element la următorul. Aceasta se datorează faptului că la emisia spectrelor de radiație X participă electronii de pe păturile interioare ale atomilor. Energia electronilor de pe aceste pături crește uniform cu creșterea numărului atomic Z, datorită creșterii sarcinii nucleare, și nu este afectată de modificarea periodică a numărului de electroni de pe pătura exterioară, implicați în obținerea spectrelor optice.

Regularitatea spectrelor de radiație X a fost observată pentru prima dată de Moseley. În 1913, el a făcut măsurători experimentale asupra spectrelor de radiație X și a obținut date privind lungimea de undă a liniei K_{α} pentru o serie de elemente chimice. Trebuie notat că, de fapt, există două linii K_{α} foarte apropiate, așa cum se observă pe Figura II-13, dar aparatura existentă la acel moment nu i-a permis lui Moseley să separe cele două linii.

Valorile lungimii de undă măsurate au fost approximate, cu o precizie în limita erorilor experimentale, prin formula empirică

$$\frac{1}{\lambda} \cong C(Z-a)^2 \quad (\text{II-70})$$

unde C este o constantă, având valoarea aproximativ egală cu constanta Rydberg, R_M , iar a este o constantă având valoarea aproximativ 1 sau 2.

Pe Figura II-14 sunt reprezentate prin puncte o parte din datele experimentale ale lui Moseley, precum și dreapta care rezultă din formula (II-70), în care $\sqrt{1/\lambda}$ depinde liniar de numărul atomic Z

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cong C(Z-a) \quad (\text{II-71})$$

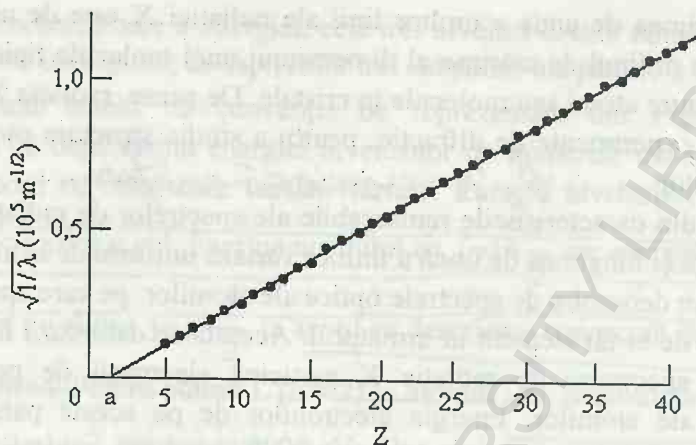


Figura II-14 Datele experimentale obținute de Moseley și dreapta care aproximează evoluția acestora

Moseley a interpretat formula (II-71) pe baza modelului Bohr, elaborat chiar înainte de măsurătorile sale experimentale. Calculul făcut a fost de tipul celui propus ca exercițiu în problema II-43. Moseley a utilizat formula lui Bohr

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_H \quad (\text{II-72})$$

adaptând-o în forma

$$E_n = \frac{Z_n^2}{n^2} E_H \quad (\text{II-73})$$

pentru a descrie prin Z_n , în loc de Z , ecranarea nucleului de către electroni în atomul cu mai mulți electroni. Argumentul său este corect, fiind analog cu descrierea din teoria Hartree (teoria cuantică a atomilor cu mai mulți electroni), însă el a considerat că electronii se deplasează în atom pe orbite definite, de tipul celor din modelul Bohr, astfel încât a obținut $Z_1 \cong Z-1$ în loc de $Z_1 \cong Z-2$. Studiul efectuat de Moseley a adus una din primele confirmări ale aplicabilității modelului Bohr, constituind un pas important în dezvoltarea fizicii cuantice.

Formula empirică (II-71) permite determinarea lui Z , stabilind astfel o corelație clară între sarcina nucleară a unui atom și poziția sa în tabelul

periodic al elementelor. De exemplu, a fost determinat în acest fel că numărul atomic al elementului $_{27}\text{Co}$ este mai mic cu o unitate decât cel al elementului $_{28}\text{Ni}$, deși masa atomică a cobaltului este mai mare decât a nichelului. S-a demonstrat, de asemenea, că din tabelul periodic cunoscut la acea vreme lipseau elementele chimice cu $Z = 43, 61, 72$ și 75 , acestea fiind descoperite ulterior.

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

- II-1. Care dintre următoarele sisteme de doi electroni trebuie tratate ca sisteme de particule indiscernabile: cei doi electroni din atomul de He, cei doi electroni din molecula H_2 , sau cei doi electroni din doi atomi de hidrogen separați unul de celălalt? Argumentați.
- II-2. Poate fi scrisă ecuația Schrödinger pentru două particule identice fără a utiliza „etichete“ sau „markeri“ pentru cele două particule?
- II-3. Utilizarea unor „etichete“ (cum ar fi cifre, litere etc.) pentru individualizarea particulelor identice este greșită în cazul sistemelor cuantice care conțin astfel de particule? Dacă nu, explicați ce reguli trebuie respectate la folosirea acestora.
- II-4. Se cunoaște că funcția de undă antisimetrică își schimbă semnul la permutarea coordonatelor particulelor identice. Cum poate atunci o astfel de funcție să descrie corect starea unui sistem care conține mai mulți electroni?
- II-5. Considerați că semnul sarcinii electrice a unei particule elementare, cum ar fi electronul sau protonul (adică $-q$ sau $+q$) reprezintă o proprietate fundamentală cu semnificație mai mare sau mai mică decât „semnul“ simetriei sale?

CAPITOLUL II

- II-6. Proprietățile atomilor ar fi afectate mai mult de inversarea semnului sarcinilor tuturor particulelor constitutive sau de „inversarea” simetriei acestora?
- II-7. Degenerarea de schimb conduce la creșterea gradului de degenerare al stărilor unui atom cu doi electroni? Explicați.
- II-8. Ce se înțelege când spunem că variabila de spin nu este continuă?
- II-9. Ar fi posibilă măsurarea efectelor datorate forței de schimb care acționează între doi electroni, dacă nu ar exista interacțiune coulombiană între aceștia, care să producă o energie de interacțiune a cărei mărime depinde de semnul forței de schimb?
- II-10. De ce este mult mai dificilă rezolvarea ecuației Schrödinger pentru un sistem de particule care interacționează decât pentru un sistem de particule independente?
- II-11. Descrieți pașii algoritmului care permite găsirea potențialului self-consistent pentru un atom cu mai mulți electroni.
- II-12. De ce dependența unghiulară a funcțiilor proprii ale atomului cu mai mulți electroni este aceeași cu cea a funcțiilor proprii ale atomului cu un singur electron? De ce, în schimb, dependența radială este diferită, cu excepția regiunii din vecinătatea originii?
- II-13. Care este justificarea care permite utilizarea ecuației Schrödinger pentru atomii cu un singur electron, în cazul atomilor cu mai mulți electroni, doar prin înlocuirea numărului atomic Z cu un număr atomic efectiv (sarcină efectivă)?
- II-14. Cum se explică faptul că dimensiunile tuturor atomilor sunt aproximativ aceleași și care sunt consecințele acestuia?

- II-15. Explicați toate aspectele legate de dependența de Z a energiei subpăturilor electronice, așa cum apar în reprezentarea din Figura II-8.
- II-16. Electronegativitatea poate fi descrisă drept capacitatea unui atom, legat într-o moleculă, de a atrage electronii participanți la legătura chimică. Cea mai cunoscută scală cantitativă a electronegativității elementelor chimice a fost stabilită de Pauling. Pe această scală fluorul este cel mai electronegativ element, având electronegativitatea 4. Explicați de ce electronegativitatea elementelor chimice figurate în tabelul periodic din Figura II-10 crește, în general, de la stânga spre dreapta și scade de sus în jos.
- II-17. De ce este foarte dificilă separarea amestecurilor de pământuri rare prin metode chimice?
- II-18. Explicați diagrama din Figura II-9, pe care sunt figurate valorile energiilor de ionizare ale atomilor în funcție de numărul atomic Z , făcând o corelație cu tabelul periodic al elementelor.
- II-19. Ce proprietate a radiației X o face foarte utilă pentru observarea structurii interne, invizibile prin metode obișnuite, a materiei?
- II-20. Ce argument ar fi putut fi utilizat de Moseley pentru a obține că sarcina efectivă pentru pătura K este $Z_1 \cong Z-1$? Poate fi utilizată legea Gauss de la electrostatică pentru a evalua ecranarea produsă de electronii care se deplasează pe orbite Bohr?
- II-21. Ce aspecte legate de tabelul periodic din Figura II-7 sau Figura II-10 nu ar fi recunoscute de Mendeleev?
- II-22. Proprietățile electronilor în atomii cu mai mulți electroni pot oferi o explicație pentru faptul că atomul cu cel mai mare număr atomic găsit în natură este ${}_{92}\text{U}$?

CAPITOLUL II

- II-23. În opinia voastră, care este cea mai importantă consecință a principiului de excluziune?
- II-24. Cel mai simplu (desigur și cel mai puțin precis) model pentru atomul de heliu consideră cei doi electroni independenți.
- a) Ce înseamnă sistem de electroni independenți?
- b) Utilizând acest model, determinați energia stării fundamentale și a primei stări excitate pentru atomul He. Din ce motive valorile obținute sunt diferite de cele experimentale? Cum pot fi „corectate“?
- c) În aceeași aproximație, determinați energia de ionizare a atomului, precum și energia necesară obținerii ionului He^{2+} (dublă ionizare) din atomul în stare fundamentală.
- II-25. Utilizând diagrama energetică a atomului He (Figura II-3), estimați distanța medie dintre cei doi electroni ai atomului aflat (a) în stare fundamentală, (b) în prima stare excitată. (Se va neglija interacțiunea de schimb).
- II-26. Utilizând datele din Figurile II-3 și II-9, determinați energia necesară pentru a produce ionul He^{2+} , prin scoaterea celui de-al doilea electron din ionul He^+ . Comparați acest rezultat cu cel care rezultă din teoria cuantică a atomului cu un singur electron.
- II-27. a) Determinați Z_1 pentru atomul de heliu, care înlocuit în formula energiei (II-60), conduce la o valoare în concordanță cu energia stării fundamentale, așa cum rezultă din Figura II-3.
- b) Comparați Z_1 cu Z .
- c) Are sens Z_1 pentru un atom cu atât de puțini electroni ca atomul de heliu? Explicați.
- II-28. a) Utilizați datele din Figura II-6 pentru a determina valorile Z_n ale sarcinii efective pentru atomul de argon.
- b) Determinați energia totală a electronilor din cele trei pături populate ale atomului în stare fundamentală.

- c) Estimați de pe figură „raza” fiecărei pături electronice din atom.
- II-29. a) Utilizați Z_n determinat în problema precedentă, pentru a calcula, utilizând relația valabilă pentru atomii cu un electron, raza păturilor $n = 1, 2$ și 3 ale atomului de argon.
b) Comparați valorile obținute cu cele care rezultă din Figura II-6.
- II-30. Se consideră următoarele linii spectrale, emise de atomul Li în urma tranziției ultimului electron din atom între stările excitate
- $$2p \rightarrow 2s \quad \tilde{\nu} = 14904 \text{ cm}^{-1}$$
- $$3d \rightarrow 2p \quad \tilde{\nu} = 16379 \text{ cm}^{-1}$$
- a) Explicați de ce relația valabilă pentru ionii hidrogenoizi (cu $Z = 1$) constituie o bună aproximație pentru descrierea energiei electronului aflat în starea $3d$.
b) Utilizați această aproximație pentru a calcula energia electronului pe starea $3d$.
c) Folosind datele de mai sus, calculați energia stărilor $2s$ și $2p$ și energia de ionizare a atomului Li în stare fundamentală.
d) Comparați valoarea obținută pentru energia de ionizare cu valoarea determinată experimental, prezentată în Figura II-9.
- II-31. Utilizați datele din tabelul de mai jos (obținute prin măsurători asupra spectrului de radiație X al moleculei NaCl) pentru a estima sarcina nucleară efectivă și constanta de ecranare, definită ca $\sigma_{n,l} = Z - Z_{n,l}$, pentru diferitele subpături ale ionilor $_{11}\text{Na}^+$ și $_{17}\text{Cl}^-$.
Faceți o scurtă analiză privind evoluția valorilor obținute.

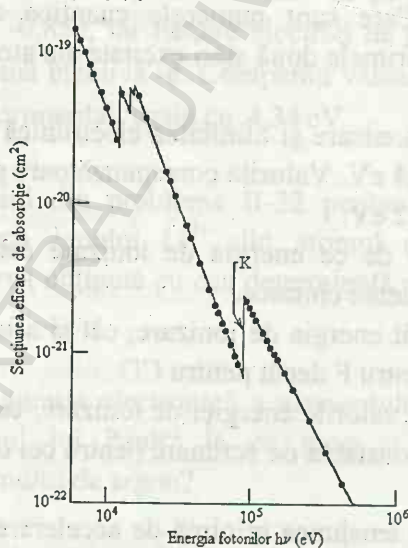
Orbital	Energia de legătură (eV)	
	Na^+	Cl^-
1s	1072	2820
2s	64	270
2p	31	200
3s	—	20
3p	—	10

CAPITOLUL II

- II-32. a) Calculați energia de ionizare a atomului de litiu, considerând că ecranarea nucleului, față de electronul de pe pătura $n=2$, de către ceilalți doi electroni din atom, este perfectă. Cum este valoarea obținută față de energia de ionizare determinată experimental, egală cu $5,39 \text{ eV}$? Din ce cauză?
- b) Ecranarea sarcinii nucleare în atomul cu mai mulți electroni poate fi descrisă și prin atribuirea unei sarcini efective electronilor de pe fiecare pătură. Aplicați această metodă și determinați sarcina efectivă a fiecăruia din cei doi electroni de pe pătura $n=2$ a atomului de litiu, pentru a obține o valoare a energiei de ionizare, în concordanță cu cea determinată experimental.
- II-33. Calculați energia de ionizare a atomului de potasiu, $_{19}\text{K}$, presupunând că fiecare dintre electronii de pe pătura $n=3$ are o sarcină efectivă $-0,85e$, iar fiecare electron de pe păturile $n=1$ și $n=2$ are o sarcină efectivă $-e$. Comparați valoarea obținută cu cea determinată experimental, egală cu $4,34 \text{ eV}$.
- II-34. Utilizați rezultatul din problema II-32 pentru a calcula energia necesară obținerii ionului Li^{3+} din atomul de litiu neutru și comparați valoarea obținută cu cea determinată experimental, egală cu 202 eV .
- II-35. Care ar fi configurația electronică a elementului $_{18}\text{Ar}$ dacă nu ar acționa principiul lui Pauli? În ce mod ar modifica aceasta proprietățile atomului de argon?
- II-36. Estimați ordinul de mărime al energiei de ionizare pentru elementul $_{92}\text{U}$, dacă principiul de excluziune nu ar opera, astfel încât toți electronii săi s-ar afla pe pătura $n = 1$. Pentru aceasta se va presupune că asupra unui electron acționează sarcina nucleară ecranată de sarcina a jumătate dintre ceilalți electroni aflați pe această pătură. Comparați rezultatul obținut cu valoarea măsurată experimental a energiei de ionizare, prezentată în Figura II-9.

- II-37. Care sunt configurațiile electronice ale stărilor fundamentale pentru următorii atomi și ioni: He, B^+ , P^- , Fe^{2+} , Br, Hg, U^{6+} ?
- II-38. Scrieți configurațiile electronice ale următorilor atomi în stare fundamentală: ${}_{19}K$, ${}_{23}V$, ${}_{24}Cr$, ${}_{43}Tc$, ${}_{44}Ru$, ${}_{46}Pd$, ${}_{57}La$, ${}_{58}Ce$, ${}_{59}Pr$.
- II-39. Atomii sau ionii care au același număr de electroni se numesc izoelectronici. Ce ion al atomului de potasiu, ${}_{19}K$, este izoelectronic cu atomul de sodiu, ${}_{11}Na$? Dar cu ionul ${}_{20}Ca^{+}$?
- II-40. Care ar fi numărul atomic al următorului metal alcalin după ${}_{87}Fr$?
- II-41. Se consideră atomul de litiu în stare fundamentală. Care sunt cele patru numere cuantice pentru fiecare dintre cei trei electroni ai atomului? Care sunt numerele cuantice ale celui de-al treilea electron în primele două stări excitate ale atomului?
- II-42. Energia de ionizare și afinitatea electronică pentru ${}_{9}F$ sunt 17,4 și, respectiv, 3,4 eV. Valorile corespunzătoare pentru ${}_{17}Cl$ sunt 13,0 și, respectiv, 3,2 eV.
- Explicați de ce energia de ionizare este atât de mare pentru ambele elemente chimice.
 - De ce atât energia de ionizare, cât și afinitatea electronică, sunt mai mari pentru F decât pentru Cl?
 - Utilizând valorile energiei de ionizare, calculați sarcina nucleară efectivă și constanta de ecranare pentru cei doi atomi.
- II-43. a) Calculați tensiunea minimă de accelerare într-un tub de radiație X, cu anodul din ${}_{26}Fe$, necesară pentru a obține linia K_{α} a spectrului de radiație X al fierului.
- Determinați lungimea de undă a liniei K_{α} .
 - Calculați tensiunea minimă de accelerare în același tub, necesară pentru a obține linia L_{α} a spectrului de radiație X al fierului.
 - Determinați lungimea de undă a liniei L_{α} .

- II-44. Calculați tensiunea minimă de accelerare într-un tub de radiație X necesară pentru a obține linia K_α precum și lungimea de undă a liniei, pentru atomii ${}_{92}\text{U}$ și ${}_{13}\text{Al}$. Comparați valorile obținute.
- II-45. Valorile măsurate experimental ale probabilității cu care un atom ${}_{82}\text{Pb}$ absoarbe, prin efect fotoelectric, un foton al unui fascicul incident de radiație X, sunt reprezentate pe figura de mai jos, care conține graficul secțiunii eficace de absorbție în funcție de energia $h\nu$ a fotonului. Discontinuitatea pronunțată observată chiar sub 10^5 eV este numită *pragul de absorbție K*.
- Arătați că acest prag corespunde energiei minime a fotonului incident pentru a produce o vacanță pe pătura K a atomului.
 - Explicați originea discontinuităților care apar pentru valori ale energiei puțin peste 10^4 eV.



- II-46. Lungimea de undă a liniilor din seria K ale elementului ${}_{74}\text{W}$, fără a lua în considerare structura fină, este $0,210 \text{ \AA}$ (K_α), $0,184 \text{ \AA}$ (K_β), $0,179 \text{ \AA}$ (K_γ). Lungimea de undă corespunzătoare pragului de absorbție K este $0,178 \text{ \AA}$. Utilizați aceste date pentru a construi diagrama energetică a nivelurilor de radiație X pentru ${}_{74}\text{W}$.

- II-47. Una din tehnicile utilizate pentru identificarea urmelor de elemente din substanțe, de exemplu, în serul sangvin, constă în bombardarea unui eșantion din substanță cu un fascicul de protoni de energie cinetică de ordinul MeV. O parte din protoni vor scoate electroni puternic legați de pe păturile interioare ale atomilor, proces în urma căruia are loc emisia de radiație X, datorită tranzițiilor prin care electronii de pe nivelurile de energie mai mare ocupă vacanțele de pe nivelurile de energie mai joasă. Estimați, ca un exemplu, energia protonilor corespunzătoare pragului de absorbție K pentru atomii de cupru și zinc și comparați valorile obținute cu valorile experimentale 8,041 eV pentru cupru și, respectiv, 8,631 eV pentru zinc.
- II-48. a) Utilizați datele lui Moseley din Figura II-14 pentru a determina valorile constantelor C și a din formula sa empirică (II-71).
b) Comparați aceste valori cu cele care rezultă din teoria Hartree, utilizând relația (II-63).
- II-49. Fluorescența de radiație X este un proces în care absorbția, de către o substanță, a unui foton de radiație X de energie ridicată, conduce la emisia unui număr de fotoni de radiație X, de energie mai joasă decât fotonul incident. Arătați că spectrul complet de fluorescență de radiație X al unei substanțe poate fi obținut numai dacă se utilizează, pentru iradiere, radiație X produsă de un material țintă constituit din atomi cu număr atomic mai mare decât cei ai substanței de analizat.
- II-50. Într-un bloc de aliaj se găsesc urme de cobalt în amestec cu fier. Pentru a evidenția regiunile în care este prezent cobaltul, blocul este radiografiat cu radiație X.
a) Care sunt energiile pragurilor de absorbție K ale constituenților aliajului?
b) Determinați energia unui foton de radiație X care ar permite un bun contrast al radiografiei (adică energia fotonului pentru care probabilitatea de absorbție a acestuia de către un atom de cobalt ar fi foarte diferită de probabilitatea de absorbție de către un atom de fier).

LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI

Dacă se consideră ca punct de plecare atomii, aplicațiile fizicii cuantice se împart în două mari domenii bine definite. Unul din domenii cuprinde sistemele „mai mari” decât atomii, acestea fiind moleculele și starea solidă, în timp ce alt domeniu se îndreaptă către sistemele „mai mici” decât atomii, adică nucleeele și constituenții acestora.

Din punct de vedere al fizicii moderne, molecula reprezintă un sistem atomic, rezultat prin combinarea a cel puțin doi atomi, care prezintă o anumită stabilitate atât timp cât condițiile externe nu depășesc anumite limite. Problemele la care trebuie date răspunsuri sunt în ce condiții o combinație chimică este stabilă, care sunt forțele care leagă atomii într-o moleculă, ce devin atomii în molecule și în ce mod depind proprietățile moleculelor de cele ale atomilor constituenți. În acest capitol, sunt prezentate elemente referitoare la toate aceste aspecte, pentru a înțelege în ce mod caracterizarea completă a unei molecule trebuie să cuprindă informații complexe despre distribuția densității electronice, nivelurile de energie electronică, energiile de legătură ale tuturor legăturilor chimice din moleculă și elemente care definesc structura spațială a acesteia.

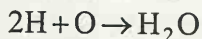
III-1 CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE. PROPRIETĂȚI GENERALE

III-1-1 Formarea legăturilor chimice

Noțiunea de *moleculă* a fost introdusă în știință la începutul secolului XIX, odată cu descoperirea primelor legi ale chimiei, când s-a constatat că un compus chimic conține întotdeauna aceiași atomi, în aceleași proporții fixe, putând fi reprezentat printr-o formulă foarte simplă, în care apar

CAPITOLUL III

numere „întregi mici“. De exemplu, doi atomi de hidrogen se combină cu un atom de oxigen pentru a forma o moleculă de apă, adică



De aici, rezultă definiția clasică a moleculei, ca fiind cea mai mică parte a substanței care păstrează proprietățile chimice ale acesteia.

Există două concepte moderne de bază privind studiul legăturilor chimice, cărora le corespund cele două metode aproximative principale de studiu al moleculelor. Unul din cele două concepte de reprezentare a moleculelor este o extensie naturală a reprezentării care există asupra atomilor, molecula fiind privită ca un *ansamblu stabil format din cel puțin două nuclee și electroni*, structura exactă fiind determinată de forțele electromagnetice care acționează între constituenți, aceștia supunându-se legilor mecanicii cuantice. În această reprezentare, atomii care se combină își pierd identitatea în urma interacțiunii, electronii din moleculă fiind supuși câmpului electric resultant creat de toate nucleele. Metoda care utilizează acest concept, cunoscută sub acronimul *LCAO* (acronimul provine de la denumirea în engleză a metodei, *Linear Combinations of Atomic Orbitals*) descrie stările electronilor din moleculă prin funcții de undă, așa-numiții orbitali moleculari, în mod asemănător cu descrierea făcută în cazul atomilor cu ajutorul orbitalilor atomici. Al doilea concept descrie molecula ca o structură stabilă formată prin *asocierea a doi sau mai mulți atomi*, fiind utilizat în *metoda legăturilor de valență* sau *metoda perechilor de electroni*, care folosește ca bază a reprezentării atomii care își păstrează identitatea la formarea moleculei. Desigur, ambele reprezentări sunt utile și sunt direct aplicabile pentru anumite cazuri, așa cum se va exemplifica în paragrafele următoare. Însă, în general, *structura și proprietățile moleculei sunt descrise cel mai bine printr-o combinație a celor două reprezentări*.

Studiul legăturii chimice ține seama de rezultate experimentale care demonstrează că, la formarea moleculei, electronii de pe păturile interioare ale fiecărui atom care intră în combinația chimică rămân puternic legați de nucleul atomului respectiv. Perturbarea acestor electroni în urma interacțiunii dintre constituenții moleculei este redusă, astfel încât modificarea funcțiilor de undă și a energiilor acestora este neglijabilă. În schimb, electronii cei mai îndepărtați de nucleu, care sunt și cei mai slab

legați, cunoscuți ca *electroni de valență*, sunt influențați de către toate particulele (ioni și electroni) din sistem. Funcțiile de undă ale acestor electroni sunt mult modificate atunci când atomii ajung la o distanță suficient de mică unul de celălalt. Interacțiunea electronilor de valență este cea care conduce la formarea legăturii chimice, prin scăderea energiei totale a sistemului atunci când nucleele sau ionii se apropie suficient de mult. Interacțiunea are loc datorită forțelor interatomice și este de natură electromagnetică.

Condiția de formare a legăturii chimice între atomi este ca energia totală a sistemului să scadă atunci când constituenții acestuia se apropie, astfel încât energia sistemului legat să fie mai mică decât suma energiilor constituenților separați (care nu interacționează). De altfel, numai în această situație se poate folosi termenul „sistem legat” și se poate defini energia de legătură a moleculei. Dacă o moleculă reprezintă un sistem legat stabil, trebuie să i se transfere energie din exterior pentru a o *disocia*, adică pentru a separa constituenții săi atomici. Aceasta înseamnă că energia atomilor constituenți aflați la distanță mică unul de celălalt (suficient de mică pentru ca „norii electronici”, adică densitățile de probabilitate, să se suprapună) este mai mică decât energia acestor atomi aflați la distanță foarte mare.

III-1-2 Clasificarea legăturilor chimice

Clasificarea legăturilor chimice se face, în general, în două categorii, după ordinul de mărime al energiei de legătură. Din prima categorie, fac parte cele două tipuri principale de legături chimice în molecule, legătura ionică (heteropolară) și legătura covalentă (homopolară), caracterizate de o energie de legătură de ordinul 1-10 eV. Din a doua categorie fac parte mai multe tipuri de legături relativ slabe, cu energia de legătură de ordinul 10^{-2} - 10^{-1} eV, care se realizează prin interacțiuni între momente electrice de dipol (permanente sau induse) ale moleculelor, forțe de inducție, punți de hidrogen etc.

Legătura ionică și legătura covalentă pot menține atomii legați și pentru a forma starea solidă cristalină. Există, de exemplu, cristalul ionic NaCl, în care ionii Na^+ și Cl^- se găsesc în colțurile unei rețele cristaline cubice, iar un exemplu de cristal covalent este diamantul, în care celula

elementară este un tetraedru, cu nucleele atomilor de carbon în centrele fețelor și în colțuri. Este important de notat că există un al treilea tip de legătură cristalină, pentru care nu există un corespondent în categoria moleculelor, și anume legătura metalică.

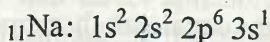
Clasificarea în legături ionice și covalente a fost făcută înainte de a se introduce teoria cuantică pentru studiul sistemelor atomice. În momentul de față se cunoaște că sistemele atomice sunt sisteme cuantice și orice tip de legătură chimică se explică descriind proprietățile sistemului cu ajutorul funcțiilor de undă și densităților de probabilitate ale electronilor din acel sistem. Împărțirea clasică rămâne însă utilă, fiind utilizată în chimie, putându-se considera, în general, că o legătură chimică este un "amestec" de legătură ionică și covalentă.

Exemple tipice de molecule în care legătura este aproape total ionică, respectiv, covalentă, sunt molecula de clorură de sodiu NaCl și molecula de hidrogen H_2 .

A) Legătura ionică

Pentru a demonstra că NaCl este o moleculă stabilă, trebuie demonstrat că energia totală a sistemului legat este mai mică decât energia atomilor Na și Cl separați la o distanță la care aceștia nu interacționează.

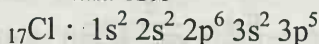
Elementul $_{11}\text{Na}$ face parte din grupa metalelor alcaline, situate pe prima coloană a tabelului periodic, care au un singur electron în afara păturilor complete. Configurația electronică a atomului în stare fundamentală este



Electronul aflat în starea 3s poate fi scos cu ușurință din atom, prin transferul unei energii de ionizare de 5,1 eV, în urma căruia sistemul se transformă într-un ion pozitiv cu sarcina +e și un electron liber. *Energia de ionizare este energia care trebuie transferată unui sistem atomic, pentru a scoate un electron din învelișul electronic al acestuia, cu formarea unui ion pozitiv și a unui electron liber.* Metalele alcaline sunt clasificate ca electropozitive, deoarece se ionizează ușor, formând ioni pozitivi cu o configurație electronică cu pături complete, asemănătoare gazelor inerte.

LEGĂTURA CHIMICĂ. STRUCTURA MOLECULEI

Elementul ${}_{17}\text{Cl}$ este un halogen, situat în penultima coloană a tabelului periodic. Toate elementele din această grupă au nevoie de un singur electron pentru a-și completa o subpătură p. Configurația electronică a atomului în starea fundamentală este



Atomul are nevoie de un singur electron pentru a-și completa subpătura 3p și pentru a forma o structură cu pături complete, puternic legată și stabilă, de tip gaz inert. Într-adevăr, energia sa scade cu 3,8 eV la atașarea unui electron, cu formarea unui ion negativ cu sarcina -e. Halogenii sunt clasificați ca elemente *electronegative*, iar *afinitatea electronică* a clorului este 3,8 eV. *Afinitatea electronică este energia eliberată la atașarea unui electron de către un sistem atomic, cu formarea unui ion negativ*. Rezultă că ionului Cl^- trebuie să i se transfere din exterior o energie de 3,8 eV pentru a înlătura un electron și a regăsi atomul neutru Cl.

Dacă se consideră un atom neutru Na și un atom neutru Cl, aflați la distanță foarte mare unul de celălalt, se poate face următorul bilanț energetic. Pentru a scoate un electron din atomul de Na, cu formarea ionului Na^+ , este necesară o energie de 5,1 eV. Dar dacă acest electron este transferat atomului Cl, se „recuperează” 3,8 eV din această energie. Bilanțul arată că energia totală necesară în acest proces este de numai 5,1 eV - 3,8 eV = 1,3 eV. Aceste diferențe de energie sunt reprezentate schematic în Figura III-1.

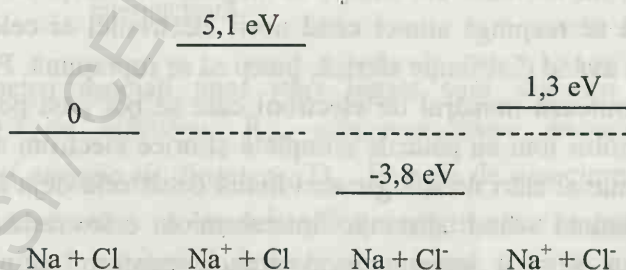


Figura III-1 Diferențele de energie pentru atomii neutri Na și Cl și ionii Na^+ și Cl^- separați la distanță infinită

În final, rezultă un ion pozitiv cu sarcina $+e$ și un ion negativ cu sarcina $-e$, separați. Dar acești ioni se atrag cu o forță descrisă prin legea Coulomb de interacțiune electrostatică

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (\text{III-1})$$

unde R este distanța dintre centrele (nucleele) celor doi ioni, numită *distanță de separare internucleară*.

La apropierea celor doi ioni, energia sistemului începe să scadă, deoarece forța este de atracție, iar energia potențială este negativă

$$V(R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{III-2})$$

Dacă se alege R , de exemplu, $8 \text{ \AA}$, care este o valoare mai mare decât suma „razelor“ celor doi atomi, energia coulombiană, ușor de calculat din relația (III-2), este $-1,8 \text{ eV}$. Astfel, pentru a menține cei doi ioni separați cu $8 \text{ \AA}$, ar fi necesară o energie $1,3 - 1,8 = -0,5 \text{ eV}$, ceea ce arată, evident, că energia sistemului a devenit mai mică decât suma energiilor celor doi atomi separați la distanță mare. Energia necesară formării celor doi ioni este mai mult decât compensată prin scăderea energiei potențiale la apropierea celor doi ioni la o distanță de ordinul $8 \text{ \AA}$ unul de altul.

Ionii Na^+ și Cl^- continuă să se atragă și când nucleele acestora sunt separate la mai puțin de $8 \text{ \AA}$. Însă dacă distanța de separare scade în continuare, la un moment dat începe să acționeze o forță de respingere. Ionii încep să se respingă atunci când norii electronici ai celor doi ioni, considerați ca având distribuție sferică, încep să se suprapună. Principiul de excluziune limitează numărul de electroni care se pot găsi pe o pătură a unui atom. Ambii ioni au păturile complete și orice electroni adiționali ar putea ocupa numai stări de energie mai înaltă decât cele deja existente. În consecință, atunci când distanța interatomică este redusă, păturile electronice nu se pot suprapune și atunci, conform principiului de excluziune, electronii trebuie să se redistribuie pentru a ocupa stări de energie mai înaltă, care sunt singurele posibile, astfel încât energia totală a moleculei începe să crească.

Atunci când atomii se atrag reciproc, la distanțe relativ mari, și se resping, la distanțe suficient de mici, există o distanță de separare internucleară de echilibru, R_0 , pentru care energia totală a sistemului prezintă un minim.

Diagrama energetică tipică ce ilustrează acest tip de evoluție, caracteristică pentru stările legate ale unei molecule biatomice, este prezentată în Figura III-2.

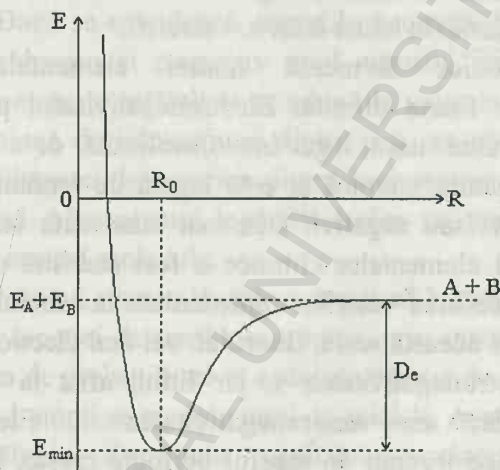


Figura III-2 Energia totală a unei molecule biatomice AB, aflată într-o stare legată, stabilă, în funcție de distanța de separare internucleară

Parametrii asociați unei stări legate sunt *distanța de separare internucleară de echilibru*, R_0 , *corespunzătoare energiei minime a sistemului*, și *energia de disociere*, D_e . Energia de disociere este egală cu *energia de legătură a moleculei*, adică *energia care trebuie transferată moleculei, aflată în starea de energie minimă, pentru a o separa în constituenții săi, atomi sau ioni*.

De exemplu, molecula NaCl are o energie de disociere $D_e = 4,9$ eV, iar distanța internucleară de echilibru $R_0 = 2,36$ Å.

Din exemplul prezentat, rezultă că legătura ionică poate fi explicată clasic, prin interacțiunea electrostatică între doi ioni de sarcini opuse, de

unde rezultă și numele legăturii, constituind prin aceasta un caz particular al legăturilor chimice. Nici un alt tip de legătură nu poate fi explicat folosind formalismul clasic.

Molecula fiind menținută legată prin legătură ionică, „capătul” cu nucleul Na reprezintă o regiune de sarcină electrică pozitivă, iar cel cu nucleul Cl o regiune de sarcină electrică negativă. O moleculă ionică este o moleculă polară, deoarece are un moment electric de dipol permanent. De aici, rezultă cealaltă denumire, legătura ionică fiind cunoscută și ca legătura heteropolară (în latină *hetero* = diferit).

Legături ionice formează numai elementele chimice cu *electronegativitate* foarte diferită. Electronegativitatea poate fi descrisă drept capacitatea unui atom, legat într-o moleculă, de a atrage electronii participanți la legătura chimică și este legată de tendința atomilor de a forma ioni pozitivi sau negativi. Cea mai cunoscută scară cantitativă a electronegativității elementelor chimice a fost stabilită de Pauling, fiind utilizată pentru stabilirea valorilor reprezentate în tabelul periodic pentru fiecare element. Pe această scală, fluorului, cel mai electronegativ element, i se atribuie electronegativitatea 4, iar litiul, aflat la celălalt capăt al aceleiași perioade, are electronegativitatea 1. Electronegativitatea elementelor chimice figurate în tabelul periodic crește, în general, de la stânga spre dreapta și scade de sus în jos (a se vedea Figura II-10). Combinațiile chimice ale elementelor din prima și penultima coloană a tabelului periodic sunt întotdeauna ionice (halogenuri ale metalelor alcaline, cum sunt KCl, LiBr etc.), precum și o parte a combinațiilor formate între elementele din coloana a doua și antepenultima coloană (oxizi, sulfizi etc. ai elementelor alcalino-pământoase, de exemplu, CaO).

Legătura ionică nu este direcțională, deoarece fiecare ion participant la legătură are o configurație cu pături complete, cu simetrie sferică, ceea ce înseamnă că nu există direcții preferențiale în spațiu.

Numărul de legături ionice pe care le poate forma un atom este limitat. Acesta depinde de configurația sa electronică, prin valorile potențialului de ionizare corespunzător scoaterii succesive de electroni din atom. Bilanțul energetic este favorabil pentru formarea legăturilor ionice numai pentru acei câțiva (foarte puțini) electroni de pe subpăturile

exterioare, care au energiile de ionizare într-un anumit interval de valori, ceea ce limitează numărul legăturilor ionice pe care le poate forma un atom.

B) Legătura covalentă

Cel mai simplu exemplu de moleculă covalentă este molecula de hidrogen H_2 , care rezultă prin combinarea a doi atomi de hidrogen. Legătura dintre doi atomi neutri, identici, este complet inexplicabilă în termeni clasici. Dacă se calculează energiile necesare pentru a forma un ion pozitiv de hidrogen și respectiv unul negativ, prin transferul unui electron de la un atom la celălalt și se adună la valorile obținute valoarea energiei coulombiene de interacțiune dintre ioni, se găsește că nu există nici o valoare a distanței de separare dintre ioni pentru care energia totală să devină negativă. Mecanismul legăturii ionice nu poate în nici un caz explica formarea acestei molecule.

Faptul că sistemul atomic H_2 este o structură legată se explică cuantic prin proprietățile funcției de undă electronice, prin intermediul căreia este descrisă densitatea de probabilitate și astfel distribuția de sarcină din sistem, atunci când cei doi atomi se apropie unul de celălalt. Așa cum se va arăta în paragrafele următoare, distribuția rezultantă conduce la interacțiunea electrostatică, dar poate fi interpretată ca o punere în comun a electronilor de către cei doi atomi. Acest tip de legătură se numește covalentă.

Legătura covalentă se formează între atomi care au electronegativități relativ apropiate, însă în moleculele care conțin nuclee diferite, deși legătura este într-adevăr covalentă în cea mai mare proporție, aceasta este și parțial ionică. Legătura este strict covalentă numai în molecule care conțin nuclee identice, cum sunt moleculele H_2 , O_2 , N_2 etc. O moleculă strict covalentă este nepolară, deoarece nu are moment electric de dipol permanent. Din acest motiv legătura covalentă este numită și *legătură homopolară* (în latină *homo* = același).

Legătura covalentă, la fel ca legătura ionică, prezintă o saturație, adică un atom interacționează numai cu un număr limitat de atomi. Saturația se datorează numărului limitat de electroni (sau vacanțe) de pe subpatura exterioară a atomului.

Spre deosebire de legătura ionică, legătura covalentă este direcțională. Pentru molecula H_2 , această proprietate nu se manifestă, deoarece fiecare atom de hidrogen, separat, are o distribuție de sarcină cu simetrie sferică, astfel încât singura direcție definită în moleculă este cea care leagă cele două nuclee (axa internucleară), iar legătura covalentă se formează după această direcție, oricare ar fi ea. Însă în cazurile tipice densitatea de probabilitate a electronilor de valență are o distribuție unghiulară care depinde de direcție, ceea ce conduce la selectarea de direcții preferențiale în spațiu pentru formarea legăturilor covalente. Proprietatea de direcționalitate a legăturii covalente se manifestă în proprietățile structurale ale moleculelor covalente, formând prin aceasta bazele chimiei organice.

Înainte de a trece la analiza detaliată a aspectelor legate de formarea legăturii chimice și structura moleculei, trebuie subliniat că orice tip de legătură chimică se explică corect numai folosind formalismul cuantic, în care un rol fundamental în are principiul de excluziune.

III-2 APROXIMAȚIA BORN-OPPENHEIMER

III-2-1 Separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor

Descrierea moleculei este considerabil mai complicată față de studiul atomilor izolați, datorită numărului mare de constituenți, dar mai ales datorită numărului mai mare de tipuri de mișcări care trebuie luate în considerare. În cazul atomilor, mișcarea nucleului se poate neglija, sau măcar aceasta poate fi descrisă simplu prin utilizarea masei reduse a sistemului. Desigur, pentru molecule, la fel ca pentru atomi, nu este necesar să se ia în considerare mișcarea de translație, deoarece este o mișcare a particulei libere și nu este cuantificată. Însă nucleele unei molecule se pot deplasa unele în raport cu altele. Într-o moleculă, nucleele pot oscila față de pozițiile date de *configurația de echilibru*, *corespunzătoare energiei minime a moleculei*, iar întregul sistem se poate roti în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al acestuia. Energia

fiecăreia dintre aceste mișcări este cuantificată, rezultatul fiind un număr mult mai mare de niveluri energetice decât la atomi. Mai mult, diferitele tipuri de mișcări pot interacționa sau se pot cupla, iar o analiză exactă trebuie să ia în considerare toate aceste aspecte.

Problema fiind mult mai complicată decât în cazul atomilor descriși în capitolul precedent, este evident că ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată decât prin utilizarea unor aproximații. Aceste aproximații se bazează pe faptul că masa electronului este mult mai mică față de cea a nucleelor (diferența este de minimum trei ordine de mărime), în timp de forțele care acționează asupra celor două categorii de particule au valori comparabile. În consecință, mișcarea nucleelor este mult mai lentă față de cea a electronilor și are loc într-o regiune spațială mult mai restrânsă, astfel încât se poate considera că nucleele ocupă poziții aproximativ fixe în moleculă. Acest lucru a fost pus în evidență, în mod direct, prin experimente de difracție a neutronilor în urma ciocnirilor cu molecule. Neutronii, care nu au sarcină electrică, nu interacționează cu electronii, dar interacționează puternic, prin intermediul forțelor nucleare, cu fiecare dintre nucleele moleculei. În urma unor astfel de experimente, s-au putut determina distanțele internucleare de echilibru în molecule biatomice (de exemplu $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$ pentru H_2 și $1,21 \text{ \AA}$ pentru O_2), sau structura unor molecule poliatomice (de exemplu, atomul de carbon din molecula de metan CH_4 se găsește în centrul unui tetraedru regulat, iar atomii de hidrogen în vârfuri). De asemenea, măsurători spectroscopice asupra spectrelor moleculelor confirmă că energiile asociate mișcării electronilor și diferitelor mișcări ale nucleelor au ordine de mărime foarte diferite, astfel încât pot fi luate în considerare separat.

Separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor în ecuația Schrödinger pentru o moleculă se face utilizând aproximația Born-Oppenheimer, numită și aproximația adiabatică. Această aproximație propune separarea variabilelor, prin scrierea funcției de undă totale Ψ , care depinde de coordonatele spațiale ale tuturor nucleelor și electronilor din moleculă, ca produsul dintre o funcție de undă electronică ψ_e și o funcție de undă care descrie mișcarea nucleelor ψ_N , sub forma

$$\Psi = \psi_e \psi_N \quad (III-3)$$

Mișcarea nucleelor fiind foarte lentă în comparație cu mișcarea electronilor, se consideră că funcția de undă electronică este slab afectată de modificările lente ale pozițiilor și impulsurilor nucleelor, astfel încât este capabilă să se ajusteze *cvasistatic* la mișcările nucleare (de aici rezultă denumirea de *aproximație adiabatică*). Mișcarea electronilor este descrisă atunci ca având loc într-un câmp creat de nucleele fixe.

Astfel, funcțiile de undă și energiile stărilor electronice staționare ale moleculei se determină considerând nucleele fixe. Valorile proprii ale energiei asociate stărilor electronice ale moleculei, găsite în aproximația nucleelor fixe, joacă apoi rolul unui potențial efectiv în care are loc mișcarea nucleelor, care este rezolvată ca problemă separată. În acest caz, în funcția (III-3), ψ_N conține numai coordonatele nucleelor, iar ψ_e are ca variabile coordonatele electronilor și conține coordonatele nucleelor doar ca parametri. Descrierea, deși poate părea ambiguă și dificil de utilizat, este singura care permite descrierea cantitativă a stărilor de mișcare într-o moleculă.

III-2-2 Aproximația Born-Oppenheimer pentru ionul molecular de hidrogen H_2^+

H_2^+ reprezintă cea mai simplă structură moleculară, formată din „minimul” cerut de definiția moleculei și anume două nuclee și un singur electron. În H_2^+ cele două nuclee sunt identice, fiind constituite din câte un singur proton (nucleul atomului de hidrogen). O reprezentare schematică este făcută în Figura III-3, unde a și b sunt cele două nuclee, de sarcină $+e$, electronul are sarcina $-e$, r_a și r_b sunt coordonatele electronului față de nucleul a, respectiv, b, iar R este distanța internucleară.

Ecuția Schrödinger are forma

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_b - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{III-4})$$

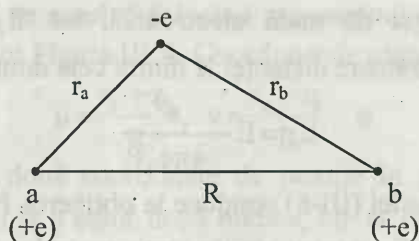


Figura III-3 Reprezentare schematică a constituenților ionului molecular H_2^+

unde Ψ este funcția de undă totală, E – energia totală a întregii molecule,

$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_a$ și $-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_b$ – operatori energie cinetică pentru nucleul a și, respectiv, b (M fiind masa unui nucleu), $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ operator energie cinetică

pentru electron (m este masa electronului), iar termenii $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$, $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}$

și $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$ descriu interacțiunile electrostatice între cele trei particule încărcate.

În aproximația Born-Oppenheimer se consideră că cele două nuclee, aflate la distanța internucleară R , sunt fixe. În această ipoteză, termenii asociați mișcării nucleelor, adică operatorii energie cinetică, sunt eliminați. Rezultă atunci următoarea ecuație, care descrie mișcarea unicului electron în câmpul creat de nucleele fixe

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \right] \psi_e = E\psi_e \quad (\text{III-5})$$

sau

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \right] \psi_e = E_e\psi_e \quad (\text{III-6})$$

unde ψ_e este funcția de undă electronică, iar E_e este energia pur electronică, corespunzătoare distanței R dintre cele două nuclee, dată de

$$E_e = E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{III-7})$$

Rezolvarea ecuației (III-6) conduce la obținerea funcțiilor proprii ψ_e și a valorilor proprii E_e pentru stările staționare ale electronului în ionul molecular H_2^+ . Energia totală a moleculei se calculează apoi ca suma dintre energia electronică și energia coulombiană de respingere dintre nuclee, pentru diferite distanțe internucleare R , ca

$$E = E_e + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{III-8})$$

Sistemul este legat dacă energia totală E trece printr-un minim pentru o anumită valoare R_0 a distanței de separare internucleară. Este evident că în această descriere se consideră că stările electronice ale moleculei sunt slab perturbate de modificările distanței R , deoarece au loc suficient de lent pentru ca funcțiile de undă electronice ψ_e să se ajusteze cvasistatic și energiile electronice E_e să rămână aceleași.

Ecuația (III-6) este unică, deoarece permite obținerea de soluții exacte. Aceasta se datorează simplității extreme a structurii descrise. Rezolvarea ecuației nu permite extinderea și la alte molecule mai complicate, în cazul cărora sunt necesare metode aproximative de calcul. Singurele structuri moleculare pentru care se pot obține soluții exacte sunt ionii moleculari biatomici, chiar cu nuclee diferite, dar care conțin un singur electron. Situația este analoagă celei din cazul atomilor, unde rezolvarea exactă a ecuației Schrödinger este posibilă numai pentru ionii hidrogenoizi.

Rezultatele exacte obținute pentru H_2^+ pot fi utilizate pentru a verifica rezultate obținute prin metode aproximative de studiu al moleculelor și a estima precizia oferită de astfel de metode. Acest sistem simplu este, de asemenea, un exemplu foarte sugestiv pentru a ilustra corelația dintre funcțiile de undă și simetria unui sistem atomic. De altfel, una din metodele moderne de studiu al moleculelor se bazează în întregime pe clasificarea moleculelor după proprietăților lor de simetrie.

Ecuția (III-6) se rezolvă folosind așa-numitul sistem de coordonate eliptice, reprezentat în Figura III-4. Coordonatele eliptice sunt

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad v = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi \quad (\text{III-9})$$

unde μ și v sunt două coordonate de poziție în planul determinat de pozițiile electronului și a celor două nuclee, iar φ este unghiul format de acest plan cu un plan de referință care conține axa internucleară. Sistemul de coordonate (III-9) este propus în corelație cu simetria câmpului de forțe din sistemul H_2^+ . Câmpul electric creat de cele două nuclee în molecula biatomică are simetrie cilindrică (sau axială), având axa internucleară (dată de direcția dreptei care unește cele două nuclee, numită pe scurt *axa moleculei*), ca axă de simetrie de rotație. Variabila direct asociată acestui tip de simetrie este coordonata unghiulară φ .

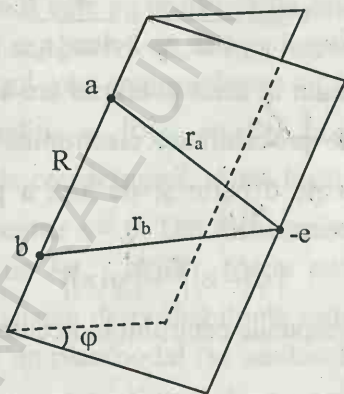


Figura III-4 Sistemul de coordonate eliptice asociat ionului molecular H_2^+

Introducerea coordonatelor eliptice permite rezolvarea ecuației (III-6) prin separarea variabilelor. Soluția se scrie ca un produs de funcții care depind fiecare de o singură coordonată

$$\psi_e = M(\mu)N(v)\Phi(\varphi) \quad (\text{III-10})$$

iar ecuația (III-6) se separă în trei ecuații independente, câte una corespunzătoare fiecărei variabile. Rezolvarea ecuațiilor conduce la obținerea valorilor proprii E_e și a funcțiilor proprii ψ_e care descriu stările

staționare ale electronului în H_2^+ . Proprietățile funcțiilor de undă ψ_e sunt în corelație cu proprietățile de simetrie ale acestui sistem.

III-2-3 Formarea legăturii chimice în ionul molecular de hidrogen H_2^+

Energia potențială a electronului în câmpul creat de cele două nuclee este reprezentată în Figura III-5, unde axa z este dată de direcția axei internucleare. Reprezentarea din figură corespunde unei distanțe de separare internucleară $R = 1,1 \text{ \AA}$. Curba energiei potențiale este simetrică față de un plan perpendicular pe axa z , care trece prin centrul acestei axe, deoarece energia potențială este suma a două potențiale coulombiene identice, centrate fiecare la câte un capăt al axei internucleare

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \quad (\text{III-11})$$

Mișcarea electronului în acest potențial are aceeași simetrie, de unde rezultă că densitatea de probabilitate electronică $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ are valori egale în puncte situate de o parte și de alta a planului de simetrie, la distanțe egale față de acesta, adică

$$|\psi(-z)|^2 = |\psi(z)|^2 \quad (\text{III-12})$$

unde originea axei z corespunde centrului moleculei.

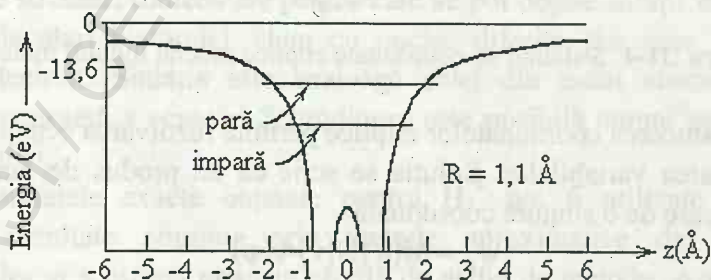


Figura III-5 Energia potențială și primele două niveluri energetice ale electronului în H_2^+ , pentru o distanță internucleară $R = 1,1 \text{ \AA}$ (energia potențială este calculată în punctele aflate pe axa internucleară)

Singurele funcții de undă care îndeplinesc condiția (III-12) sunt cele pentru care

$$\psi_g(-z) = \psi_g(z) \quad (\text{III-13})$$

sau

$$\psi_u(-z) = -\psi_u(z) \quad (\text{III-14})$$

Funcțiile notate ψ_g și ψ_u se numesc *pară*, respectiv, *impară*, în raport cu *reflexia* față de planul de simetrie al moleculei perpendicular pe axa z , care trece prin centrul acestei axe. Indicii „g” și „u” provin din denumirile în limba germană (*gerade* = par, respectiv, *ungerade* = impar). Rezultă că funcțiile de undă care descriu corect un sistem atomic de tipul ionului molecular H_2^+ sunt funcțiile pare sau impare, fiind singurele care respectă simetria câmpului de forțe creat de nucleele din moleculă. Rezolvarea ecuației Schrödinger (III-6) pentru H_2^+ conduce într-adevăr la găsirea unor funcții de undă care au proprietățile descrise.

Din relația (III-14) se observă că funcția impară *trebuie* să se anuleze în origine, adică în centrul axei internucleare, $\psi_u(0) = 0$, deoarece numai astfel se îndeplinește condiția $\psi_u(0) = -\psi_u(0)$. În schimb, funcția pară nu este supusă unei astfel de constrângeri, astfel încât, dimpotrivă, ψ_g are o valoare relativ ridicată pentru $z = 0$. Datorită acestei proprietăți, electronul aflat în starea descrisă de ψ_u „evită”, foarte probabil, zona centrală a moleculei, deoarece densitatea de probabilitate este foarte mică în această regiune și chiar prezintă un plan nodal (se anulează) pentru $z = 0$. Și cum funcțiile de undă sunt normate (integrala pe tot spațiul $\int \psi^* \psi d\tau = 1$), rezultă că densitatea de probabilitate este mare în regiunile aflate în exteriorul nucleelor. În regiunile din exterior, electronul este mai slab legat în sistem, așa cum rezultă și din formula (III-11), mai exact acesta tinde să rămână legat de un singur nucleu. În comparație, electronul aflat în starea cu o densitate de probabilitate descrisă de funcția pară se găsește cu probabilitate mare în regiunea dintre nuclee. În această regiune, electronul este puternic legat de *ambele* nuclee și poate asigura formarea legăturii chimice în H_2^+ .

Cele două niveluri energetice ale electronului, de energie E_c , corespunzătoare stărilor descrise de ψ_g și ψ_u , sunt reprezentate în

Figura III-5, împreună cu energia potențială. Așa cum rezultă și din discuția făcută, starea cu energia cea mai joasă corespunde funcției de undă pare. În Figura III-6 este reprezentată energia totală a ionului molecular H_2^+ , calculată ca suma dintre energia electronului E_e și energia de respingere coulombiană între nuclee, în funcție de distanța internucleară R , conform relației (III-8), pentru cele două stări descrise. Legătura se formează și structura moleculară rezultantă este stabilă numai pentru starea descrisă de funcția de undă electronică pară.

Diagrama energetică este în concordanță cu reprezentările densității de probabilitate a electronului pentru cele două stări, $|\psi_g|^2$ și $|\psi_u|^2$, din Figura III-7. Pe aceeași figură apare ca referință densitatea de probabilitate pentru un sistem de doi atomi de hidrogen separați la distanță mare (astfel încât să nu interacționeze). $|\psi_a|^2$ este densitatea de probabilitate a atomului de hidrogen cu nucleul a, în stare fundamentală, iar $|\psi_b|^2$ cea a atomului cu nucleul b.

Pentru R foarte mare, electronul rămâne legat de un singur nucleu, iar sistemul devine $H + H^+$, adică disociază într-un atom de hidrogen și un proton (nucleu de hidrogen). Electronul se găsește pe starea de cea mai joasă energie a atomului de hidrogen, iar cum energia de respingere dintre H și H^+ este neglijabilă, valoarea obținută este binecunoscuta $E_H = -13,6 \text{ eV}$, adică energia stării fundamentale a atomului de hidrogen. Toate curbele de energie ale H_2^+ tind asimptotic către această valoare pentru $R \rightarrow \infty$.

Pentru starea descrisă de funcția pară, energia totală scade cu scăderea lui R și devine mai mică decât energia sistemului disociat. Explicația este că electronul aflat în starea descrisă de ψ_g tinde să se afle între cele două nuclee, pentru distanțe de separare relativ medii între acestea, așa cum arată densitatea de probabilitate din Figura III-7, astfel încât distanța sa față de oricare dintre nuclee este mai mică decât distanța internucleară. În acest caz, energia de legătură, datorată atracției exercitate asupra electronului aflat deja în vecinătatea unuia dintre nuclee, devine negativă mai rapid decât energia datorată respingerii dintre nuclee atunci când acestea se apropie la distanță mică.

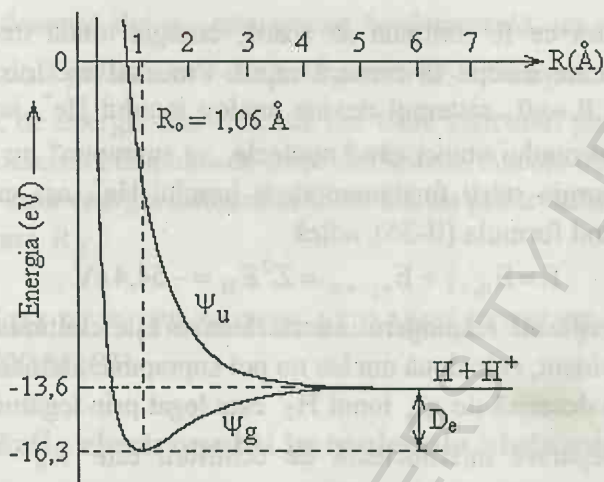


Figura III-6 Energia totală a ionului molecular H_2^+ în primele două stări staționare, în funcție de distanța de separare internucleară

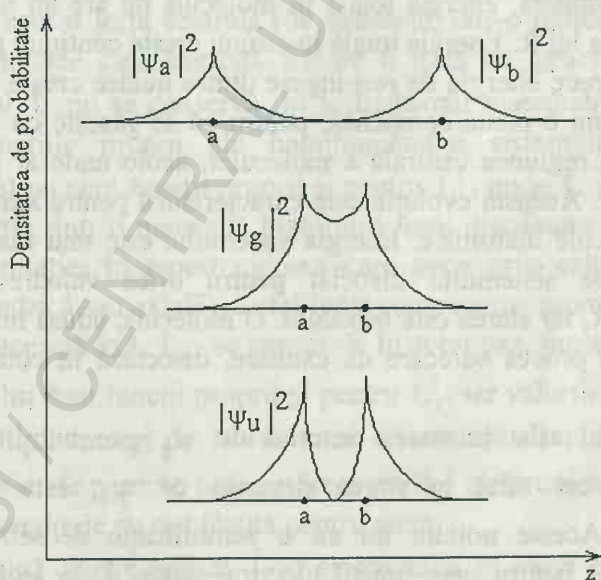


Figura III-7 Densitatea de probabilitate a electronului în primele două stări staționare ale ionului molecular H_2^+ , în funcție de distanța de separare internucleară, având ca referință electronul în atomul de hidrogen în stare fundamentală

Pe măsură ce R continuă să scadă, energia totală trece printr-un minim, după care începe să crească rapid. Procesul are loc deoarece la limită, pentru $R \rightarrow 0$, sistemul devine analog ionului He^+ , iar energia de legătură a electronului atunci când nucleele „se suprapun” nu poate fi mai mică decât energia stării fundamentale a ionului He^+ , așa cum se poate verifica utilizând formula (II-36), adică

$$E = E_{n_1=1} + E_{n_2 \rightarrow \infty} = Z^2 E_H = -54,4 \text{ eV} \quad (\text{III-15})$$

în timp ce energia de respingere internucleară crește continuu, pe măsură ce R scade. Evident, cele două nuclee nu pot suprapune niciodată.

În starea descrisă de ψ_g ionul H_2^+ este legat prin legătură covalentă. Distanța de separare internucleară de echilibru este $R_0 = 1,06 \text{ \AA}$, iar energia de disociere $D_e = 2,65 \text{ eV}$. Valorile măsurate experimental sunt în acord cu estimările teoretice rezultate din ecuația (III-6).

Datorită valorilor foarte mici ale energiei de legătură a electronului pentru starea impară, energia totală în moleculă nu are un minim pentru nici o valoare a lui R . Energia totală în sistem crește continuu pe măsură ce R scade, deoarece energia de respingere dintre nuclee crește foarte rapid, iar electronul nu o poate compensa, pentru că se găsește cu probabilitate foarte mică în regiunea centrală a moleculei, acolo unde ar putea „lega” ambele nuclee. Această evoluție este caracteristică pentru *stările nelegate* ale unei molecule biatomice. Energia sistemului este mai mare decât cea corespunzătoare sistemului disociat pentru orice valoare a distanței internucleare R , iar starea este *instabilă*. O moleculă, adusă într-o astfel de stare printr-un proces oarecare de excitare, disociază în constituenții săi atomici.

Electronul aflat în starea descrisă de ψ_g este numit *electron de legătură*, iar cel aflat în starea descrisă de ψ_u este *electron de antilegătură*. Aceste noțiuni nu au o semnificație deosebită în cazul sistemului H_2^+ , pentru care unicul electron poate fi de legătură sau de antilegătură, după starea în care se găsește. Însă, în cazul sistemelor complexe, noțiuni ca electroni sau orbitali de legătură, de antilegătură sau de nelegătură (neparticipanți la legătură) au o mare importanță.

Starea descrisă de ψ_g este *starea fundamentală*, iar starea descrisă de ψ_u reprezintă *prima stare excitată* pentru H_2^+ . Desigur, H_2^+ are și alte stări excitate, de energie mai ridicată, dar toate sunt stări pare sau impare, în acord cu simetria câmpului de forțe din sistem. Aceste stări sunt stabile sau nu, după cum energia sistemului trece sau nu printr-un minim pentru o anumită valoare R_0 .

III-3 STĂRI ELECTRONICE ALE MOLECULEI BIATOMICĂ

III-3-1 Stările electronului în molecula biatomică

Stările electronice ale moleculelor nu mai pot fi clasificate după valorile momentului cinetic orbital $\bar{L}$, așa cum se procedează în cazul atomilor. Deoarece forța care acționează asupra electronilor într-o moleculă nu este o forță centrală (de exemplu, într-o moleculă biatomică există două nuclee care exercită fiecare o forță de atracție), momentul cinetic orbital $\bar{L}$ nu se conservă. În formalismul matematic al mecanicii cuantice, funcțiile proprii ale hamiltonianului sistemului (operatorul energie totală) nu sunt funcții proprii și pentru $\hat{L}^2$, unde $\hat{L}$ este operatorul moment cinetic. Într-o moleculă biatomică însă, distribuția de sarcină are simetrie de rotație, în raport cu axa care trece prin cele două nuclee (simetrie cilindrică sau axială), astfel încât componenta momentului cinetic orbital după această axă, L_z , se conservă. În acest caz, funcțiile proprii ale hamiltonianului sunt funcții proprii și pentru $\hat{L}_z^2$, iar valorile proprii ale lui L_z sunt multipli întregi de $\hbar$ (unitatea elementară de moment cinetic). Această proprietate permite o descriere a stărilor electronice ale moleculei biatomice în analogie cu cea făcută pentru atomi.

Momentul cinetic orbital $\bar{L}$ al electronului în atom este cuantificat prin relația

$$|\bar{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (\text{III-16})$$

unde l este un număr cuantic care ia valori

$$l = 0, 1, 2 \dots n-1 \quad (\text{III-17})$$

iar stările electronului în atom sunt notate cu simboluri asociate valorilor numărului cuantic l , conform Tabelului III-1.

Componenta momentului cinetic după axa z $\bar{L}_z$ este descrisă prin relația

$$|\bar{L}_z| = m_l \hbar \quad (\text{III-18})$$

unde numărul cuantic m_l poate lua $2l+1$ valori pentru un l dat

$$m_l = l, l-1 \dots -l \quad (\text{III-19})$$

Trebuie precizată aici o convenție de notație. Prin simbolurile $|\bar{L}|$ și l pentru mărimea momentului cinetic și, respectiv, numărul cuantic orbital, în relația (III-16) s-a evitat abuzul de notație, fiind cunoscut că momentul cinetic și numărul cuantic corespunzător se notează în mecanica cuantică cu același simbol. În literatura de specialitate, notațiile uzuale pentru mărimile sau operatorii asociați unor parametri dinamici, care clasic sunt vectori, sunt cu simboluri „bold”. De exemplu, relația (III-17) se scrie

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

unde L este momentul cinetic, iar l este numărul cuantic. Însă această notație este mai dificil de reprodus la scrierea de mână, de aceea se propune notația $|\bar{L}|$ pentru mărimea momentului cinetic. Analog, se propune notația $\bar{L}_z$ pentru componenta momentului cinetic după axa z .

Pentru un electron dintr-o moleculă biatomică, relația (III-16) nu mai este valabilă, însă este valabilă o relație de tipul (III-18) pentru componenta momentului cinetic după axa z , datorită simetriei de rotație în raport cu această axă.

Componenta momentului cinetic după axa z și numărul cuantic corespunzător, pentru electronul aflat în molecula biatomică, se notează cu simboluri cu literă mică din alfabetul grecesc, în corespondență cu notațiile cu literă mică din alfabetul latin folosite pentru electronul din atom. Relația care definește componenta momentului cinetic după axa z (axa internucleară) în molecula biatomică este

$$|\bar{\lambda}| = \lambda \hbar \quad (\text{III-20})$$

unde λ este un număr cuantic care ia valori întregi

$$\lambda = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{III-21})$$

iar notațiile stărilor electronului, în corespondența descrisă, cunoscute și sub numele de notații spectroscopice, sunt prezentate în Tabelul III-1.

Tabel III-1 Notații spectroscopice ale stărilor electronului în atom și în molecula biatomică, în funcție de valorile numerelor cuantice l și respectiv λ

Atom	1	0	1	2	3	4	...
	Notație	s	p	d	f	g	...
Molecula biatomică	λ	0	1	2	3	4	...
	Notație	σ	π	δ	ϕ	γ	...

Numărul cuantic λ apare, de altfel, în partea unghiulară a funcției de undă electronice, $(\Phi(\varphi)$ în relația (III-10) pentru ionul molecular H_2^+), fiind evident asociat cu simetria de rotație a sistemului în raport cu axa internucleară. Valorile sale rezultă din condițiile care trebuie îndeplinite de soluțiile ecuației Schrödinger. Acest număr cuantic este corespondentul numărului cuantic $|m_l|$ de la atom.

Direcția axei z este dată de direcția axei internucleare, însă sensul acestei axe nu este definit (există o direcție privilegiată, selectată în spațiu, dar nu există un sens privilegiat după această direcție). Inversarea sensului axei z înseamnă doar inversarea sensului de mișcare al electronilor, fără a modifica energia acestora. Numărul cuantic $\lambda \geq 0$ definește mărimea momentului cinetic după axa z , însă pentru orice $\lambda \neq 0$ componenta momentului cinetic orbital după axa z poate avea două sensuri, corespunzătoare lui $+\lambda$ și, respectiv, $-\lambda$.

III-3-2 Modelul vectorial al moleculei biatomice

Momentele cinetice asociate unui electron sunt utilizate pentru a descrie „învelișul electronic” al unei molecule biatomice care conține mai mulți electroni, pe baza unui model analog modelului vectorial pentru atomii cu mai mulți electroni. Modelul vectorial permite descrierea stărilor unui sistem atomic cu ajutorul momentelor cinetice rezultante, obținute prin compunerea vectorială a momentelor cinetice ale tuturor electronilor

din acel sistem. În cazul atomului cu mai mulți electroni, momentul cinetic orbital rezultat este rezultatul compunerii momentelor orbitale $\vec{l}_i$ ale tuturor electronilor din atom

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (\text{III-22})$$

fiind descris prin relația valabilă într-un câmp cu simetrie sferică

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (\text{III-23})$$

unde numărul cuantic L ia un ansamblu de valori în funcție de valorile numerelor cuantice l_i ale electronilor din acel atom. Componenta momentului cinetic orbital rezultat după axa z este descrisă prin

$$|\vec{L}_z| = m_L \hbar \quad (\text{III-24})$$

unde numărul cuantic m_L poate lua $2L+1$ valori pentru un L dat

$$m_L = L, L-1 \dots -L \quad (\text{III-25})$$

Analog, momentul cinetic orbital rezultat pentru o moleculă biatomică ce conține mai mulți electroni se obține prin compunerea vectorială a momentelor cinetice ale tuturor electronilor săi, cu diferența că, în acest caz, numai componentele după axa internucleară au valori determinate, astfel încât vectorii corespunzători au toți aceeași direcție.

Notățiile momentelor cinetice și ale numerelor cuantice pentru moleculă biatomică cu mai mulți electroni sunt simboluri cu majusculă din alfabetul grecesc, în corespondență cu notațiile din alfabetul latin din cazul atomilor. Astfel, momentul cinetic orbital rezultat al electronilor din moleculă, după axa internucleară (axa z), notat cu $\vec{\Lambda}$, este

$$\vec{\Lambda} = \sum_i \vec{\lambda}_i \quad (\text{III-26})$$

unde sumarea se face pentru toți electronii, având fiecare un moment cinetic $\vec{\lambda}_i$, de mărime $|\vec{\lambda}_i| = \lambda_i \hbar$ și este cuantificat prin relația

$$|\vec{\Lambda}| = \Lambda \hbar \quad (\text{III-27})$$

unde Λ este un număr cuantic care ia valori în funcție de valorile numerelor cuantice λ_i .

În cazul a doi electroni, având numerele cuantice λ_1 și λ_2 , numărul cuantic rezultat ia valorile

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2, |\lambda_1 - \lambda_2| \quad (\text{III-28})$$

deoarece, așa cum am arătat, pentru orice $\lambda_i \neq 0$, componenta momentului cinetic orbital al unui electron după axa z poate avea două sensuri, corespunzătoare lui $+\lambda_i$ și, respectiv, $-\lambda_i$. Combinațiile posibile pentru doi electroni sunt $(+\lambda_1 + \lambda_2)$, $(+\lambda_1 - \lambda_2)$, $(-\lambda_1 + \lambda_2)$ și $(-\lambda_1 - \lambda_2)$, iar cum $\Lambda \geq 0$ rezultă cele două valori din (III-28).

Stările electronice ale moleculei biatomice sunt notate prin simboluri din alfabetul grecesc, asociate valorii numărului cuantic Λ , în corespondență cu notațiile din alfabetul latin folosite pentru atomi, ca în Tabelul III-2.

Tabel III-2 Notații spectroscopice ale stărilor electronice ale atomului și ale moleculei biatomice, în funcție de valorile numerelor cuantice L și, respectiv, Λ .

Atom	L	0	1	2	3	4	...
	Notăție	S	P	D	F	G	...
Molecula biatomică	Λ	0	1	2	3	4	...
	Notăție	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

Momentul cinetic total al moleculei se obține prin compunerea momentului cinetic orbital rezultat și a momentului cinetic de spin rezultat. Spinul este o proprietate intrinsecă a electronului, care nu depinde de simetria câmpului de forțe care acționează în sistem, fiind descris în același mod pentru orice sistem atomic care conține mai mulți electroni. Momentul cinetic de spin rezultat $\bar{S}$ al electronilor dintr-un sistem atomic se obține prin compunerea vectorială a momentelor de spin individuale $\bar{s}_i$

$$\bar{S} = \sum_i \bar{s}_i \quad (\text{III-29})$$

unde

$$\bar{s}_i = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (\text{III-30})$$

cu $s = \frac{1}{2}$ pentru fiecare electron. Momentul rezultat este cuantificat prin relația

$$|\bar{S}| = \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{III-31})$$

Numărul cuantic de spin S are valori care depind de numărul electronilor din sistem.

Componenta după axa z a momentului cinetic de spin este dată de

$$|\bar{S}_z| = m_s \hbar \quad (\text{III-32})$$

unde numărul cuantic m_s poate lua $2S+1$ valori pentru un S dat

$$m_s = S, S-1 \dots -S \quad (\text{III-33})$$

În cazul moleculei biatomice, toate relațiile care descriu spinul rămân valabile, însă cu o diferență de notație. Componenta spinului după axa z și numărul cuantic corespunzător se notează, la fel cum s-a procedat pentru momentul orbital, cu simbolurile corespundente din alfabetul grecesc. Componenta spinului după axa moleculei este

$$|\tilde{S}| = \tilde{S} \hbar \quad (\text{III-34})$$

cu numărul cuantic

$$\tilde{S} = S, S-1 \dots -S \quad (\text{III-35})$$

Deoarece în molecula biatomică momentul cinetic orbital este determinat numai pentru direcția axei internucleare, momentul cinetic total al moleculei, notat cu simbolul $\bar{\Omega}$, este determinat tot numai pentru această direcție și se obține prin compunerea componentelor după axa z ale momentelor cinetice orbital și de spin

$$\bar{\Omega} = \bar{L} + \tilde{S} \quad (\text{III-36})$$

fiind descris de relația

$$|\bar{\Omega}| = \Omega \hbar \quad (\text{III-37})$$

unde Ω este un număr cuantic.

Deoarece toți vectorii au aceeași direcție, relația (III-36) se reduce la o sumare algebrică a numerelor cuantice care definesc momentele cinetice

$$\Omega = \Lambda + \tilde{S} \quad (\text{III-38})$$

Mărimea $2S+1$ se numește multiplicitate de spin, iar stările electronice ale moleculei biatomice se notează, în analogie cu notația $^{2S+1}[L]$, din cazul atomilor, prin

$$^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega} \quad (\text{III-39})$$

unde $[\Lambda]$ este simbolul corespunzător numărului cuantic Λ (conform Tabelului III-2), Ω este numărul cuantic al momentului cinetic total, iar $2S+1$ multiplicitatea de spin.

Reprezentarea vectorială a momentelor cinetice pentru o moleculă biatomică este făcută în Figura III-8.

Faptul că sensul axei z nu este definit conduce la degenerarea stărilor electronice ale moleculei biatomice, fără a modifica însă descrierea sistemului. Inversarea sensului axei z înseamnă inversarea sensului de mișcare al electronilor. Într-un câmp electric, inversând sensul de mișcare a electronilor, energia sistemului nu se modifică, dar numărul cuantic Λ își schimbă semnul, devenind $-\Lambda$. În molecula biatomică, stările care au aceeași energie, dar diferă prin numărul cuantic Λ , sunt stări degenerate. Astfel, stările Π , Δ , $\Phi \dots$, pentru care $\Lambda \neq 0$, sunt degenerate și sunt dubleți, deoarece în aceste stări corespunde o aceeași energie pentru Λ și $-\Lambda$, în timp ce starea Σ , pentru care $\Lambda = 0$, este nedegenerată și este singlet.

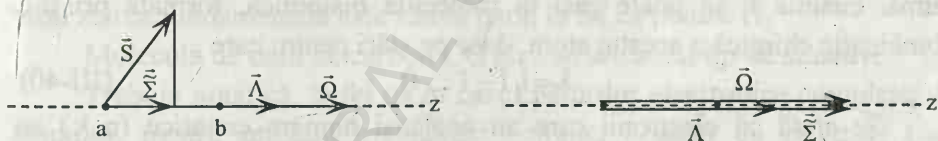


Figura III-8 Reprezentarea vectorială a momentelor cinetice pentru molecula biatomică

III-3-3 Configurația electronică a moleculei biatomice

Stările electronilor în molecula biatomică pot fi descrise făcând o corespondență cu stările ocupate de electroni în atomii constituenți înainte de interacțiunea care conduce la formarea moleculei. Pentru aceasta sunt foarte utile așa-numitele diagrame de corelație, mai cunoscute sub numele de diagrame ale orbitalilor moleculari, care descriu modul în care orbitalii moleculari rezultă din orbitalii atomici. O discuție despre aceste reprezentări va fi făcută în paragraful III-4-3, unde sunt date exemple pentru molecule biatomice cunoscute. Configurațiile electronice ale moleculelor sunt în directă corelație cu diagramele orbitalilor moleculari,

de aceea se recomandă reluarea elementelor prezentate în acest paragraf după parcurgerea paragrafului III-4-3.

Configurația electronică a moleculei biatomice poate fi scrisă asemănător cu cea a atomului, ținând cont de numerele cuantice asociate stărilor electronului în moleculă. Configurațiile electronice ale atomilor se scriu, după cum se cunoaște din Capitolul II, prin specificarea numerelor cuantice n și l ale tuturor electronilor constituenți, unde l ia un ansamblu de valori în funcție de n .

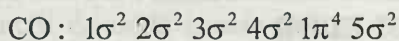
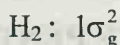
Stările cuantice ale electronului în molecula biatomică, ce determină configurația electronică a acesteia, sunt definite, de asemenea, prin două numere cuantice. Primul este un număr întreg, analog numărului cuantic n din cazul atomilor și poate fi notat, de exemplu, tot n , însă poate fi pus în corelație cu numărul n al electronului în atom numai pentru anumite tipuri de molecule. Cel de al doilea este numărul cuantic λ , corespondentul lui $|m_l|$ din cazul atomului și ia valori în mod asemănător cu acesta. Din condiția (III-19) rezultă că un electron, caracterizat în atomul izolat de un număr cuantic l , se poate găsi în molecula biatomică, formată printr-o combinație chimică a acestui atom, doar pe stări pentru care

$$\lambda = l, l-1 \dots 0 \quad (\text{III-40})$$

Se arată că electronii care au aceleași numere cuantice (n, λ) au aceeași energie, astfel încât se consideră, în analogie cu atomul, că perechile de numere cuantice (n, λ) definesc subpături electronice. În starea fundamentală a moleculei, electronii ocupă stările (n, λ) în ordinea crescătoare a energiei acestora, pe fiecare stare (n, λ) așezându-se un număr limitat de electroni, în acord cu principiul de excluziune. Pentru calcularea numărului maxim de electroni care ocupă o stare sau un orbital (n, λ) , trebuie luată în considerare degenerarea stărilor electronice ale moleculei biatomice. Deoarece sensul axei z nu este definit, rezultă că pentru un λ dat momentul cinetic orbital poate fi descris și prin λ , și prin $-\lambda$. Pentru fiecare din aceste valori sunt posibile două stări de spin ale electronului, cu $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Rezultă că pe orbitalii de tip σ , pentru care

$\lambda = 0$, se așează maximum doi electroni, iar pe toți ceilalți orbitali $\pi, \delta, \phi \dots$, pentru care $\lambda \neq 0$, se așază maximum patru electroni.

Configurațiile electronice ale moleculelor biatomice pot fi scrise atunci, asemănător cu cele ale atomilor, de exemplu



Numerele întregi 1, 2, 3 ... din configurațiile de mai sus joacă pentru molecula biatomică rolul numărului cuantic atomic n și cresc o dată cu creșterea energiei orbitalilor. Simbolurile σ , π ... sunt asociate valorii numărului cuantic λ , iar numerele din partea dreaptă sus a simbolurilor reprezintă numărul de electroni de pe fiecare orbital.

În cazul moleculei de hidrogen este specificată și simetria orbitalului molecular, deoarece stările electronice ale moleculelor biatomice homonucleare, așa s-a văzut, sunt de tip „g” și „u”. Ambii electroni din molecula H_2 se găsesc în starea pară σ_g . Sistemul molecular H_2 va fi descris detaliat în alt paragraf, însă se poate deja intui că proprietățile acestei molecule sunt descrise asemănător cu cele ale ionului molecular H_2^+ , fiind vorba despre sisteme cu același tip de simetrie spațială, astfel încât starea fundamentală este starea pară, la fel ca pentru H_2^+ .

Molecula de oxid de carbon CO nu mai are acest tip de simetrie.

Trebuie notat că, la fel ca în cazul păturilor electronice complete ale atomilor, pentru orbitalii moleculari complet ocupați cu electroni (doi electroni pe orbitalii σ și patru electroni pe orbitalii de alt tip) momentele orbitale și de spin se compensează reciproc, momentul cinetic rezultat fiind nul. O moleculă are, de obicei, foarte puțini electroni pe orbitali parțial ocupați, ceea ce simplifică mult evaluarea momentelor rezultante și descrierea stărilor electronice ale moleculei.

În molecule biatomice, ca în exemplele H_2 și CO, electronii formează perechi cu spin opus, rezultatul fiind pături complete și stabilitate de tip gaz nobil. Un număr covârșitor de molecule cunoscute au configurații electronice cu pături complete în starea fundamentală. Există însă un număr redus de molecule, cum sunt NO sau O_2 , care au electroni cu spin necompensat, ceea ce conduce la proprietăți speciale ale acestora, așa cum se va vedea în Capitolul V.

III-4 METODE APROXIMATIVE PENTRU STUDIUL MOLECULELOR

Moleculele pot fi descrise, la fel ca atomii, prin intermediul funcțiilor de undă și energiei corespunzătoare stărilor staționare. Funcțiile de undă orbitale asociate stărilor electronice ale moleculei, numite și *orbitali moleculari*, după cum în cazul atomilor se numeau orbitali atomici, sunt utilizate pentru a descrie, prin intermediul densității de probabilitate, distribuția *tuturor* electronilor din moleculă și pentru a calcula diferite mărimi măsurabile caracteristice moleculei. Aceste funcții de undă nu pot fi determinate exact, așa cum am văzut, decât pentru moleculele cele mai simple, care conțin numai două nuclee și un singur electron, pentru toate celelalte molecule fiind necesare metode aproximative prin care se „construiesc” orbitalii moleculari plecând de la orbitalii atomici. Dintre acestea, cele două metode cel mai des utilizate pentru studiul sistemelor moleculare sunt prezentate în continuare.

III-4-1 Metoda LCAO. Cazul moleculei H_2^+

Metoda cunoscută sub acronimul LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) exprimă orbitalii moleculari sub formă de combinații liniare ale orbitalilor atomici. Această metodă corespunde primei reprezentări a moleculelor descrise în paragraful III-1-1, deoarece consideră că toți electronii din moleculă sunt supuși câmpului electric rezultat creat de toate nucleele. Metoda necesită un volum mare de calcul pentru evaluarea unui mare număr de integrale.

Această metodă poate fi exemplificată relativ simplu pentru ionul molecular H_2^+ , iar rezultatele pot fi comparate cu cele obținute prin rezolvarea ecuației Schrödinger, descrise în paragraful III-2-3. Reprezentarea schematică a constituenților sistemului a fost făcută în Figura III-3.

Deoarece structura atomică ce stă la baza moleculei este atomul de hidrogen, o funcție de undă aproximativă pentru H_2^+ poate fi construită sub

forma unei combinații liniare a orbitalilor atomici corespunzători a doi atomi de hidrogen. Orbitalul molecular aproximativ este atunci

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad (\text{III-41})$$

unde ψ_a și ψ_b sunt funcții de undă exacte pentru atomul de hidrogen, soluții ale ecuațiilor Schrödinger

$$\begin{aligned} \hat{H}_a \psi_a &= E \psi_a \\ \hat{H}_b \psi_b &= E \psi_b \end{aligned} \quad (\text{III-42})$$

iar c_a și c_b sunt doi parametri care trebuie determinați, astfel încât funcția de undă ψ să descrie cât mai exact sistemul molecular. c_a și c_b , numiți și parametri variaționali, pot fi determinați aplicând așa-numita metodă variațională.

Se consideră integrala

$$I = \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau \quad (\text{III-43})$$

unde $d\tau$ este elementul de volum. Dacă ψ ar fi funcția de undă exactă a sistemului, atunci aceasta ar fi soluție a ecuației Schrödinger, în care E ar fi energia electronică exactă, adică

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{III-44})$$

de unde

$$(\hat{H} - E)\psi = 0 \Rightarrow I = 0 \quad (\text{III-45})$$

Dacă ψ este o funcție aproximativă, care depinde de parametrii variaționali $c_1, c_2, \dots, c_n$, integrala I este o funcție de acești parametri

$$I(c_1, c_2, \dots, c_n) = \int \psi^*(c_1, c_2, \dots, c_n) (\hat{H} - E) \psi(c_1, c_2, \dots, c_n) d\tau \quad (\text{III-46})$$

Se demonstrează că valoarea E cea mai apropiată de energia electronică minimă a sistemului și funcția de undă corespunzătoare se obțin din condiția ca integrala I să aibă valoarea minimă în raport cu parametrii $c_1, c_2, \dots, c_n$. Aceasta se exprimă prin condiția de extrem a funcției I în raport cu $c_1, c_2, \dots, c_n$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c_1} = \frac{\partial I}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial I}{\partial c_n} = 0 \right) \quad (\text{III-47})$$

Pentru ionul molecular H_2^+ integrala I este

$$I = \int (c_a \psi_a^* + c_b \psi_b^*) (\hat{H} - E) (c_a \psi_a + c_b \psi_b) d\tau \quad (\text{III-48})$$

Se introduc următoarele notații

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau, \quad H_{bb} = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau, \\ H_{ab} &= \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau, \quad H_{ba} = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_a d\tau, \\ S_{aa} &= \int \psi_a^* \psi_a d\tau, \quad S_{bb} = \int \psi_b^* \psi_b d\tau, \\ S_{ab} &= \int \psi_a^* \psi_b d\tau, \quad S_{ba} = \int \psi_b^* \psi_a d\tau \end{aligned} \quad (\text{III-49})$$

ψ_a și ψ_b sunt funcții normate și sunt echivalente, deoarece diferă numai prin originea sistemului de coordonate, de unde rezultă

$$\begin{aligned} H_{aa} &= H_{bb} = C, \quad H_{ab} = H_{ba} = A, \\ S_{aa} &= S_{bb} = 1, \quad S_{ab} = S_{ba} = S \end{aligned} \quad (\text{III-50})$$

C este numită integrală coulombiană, A, integrală de schimb, iar S, integrală de acoperire sau de suprapunere. Denumirile rezultă din interpretarea care se poate da acestor termeni. Termenul S descrie gradul de suprapunere a celor doi orbitali atomici și determină, într-o primă aproximație, tăria legăturii. Cu cât suprapunerea orbitalilor este mai mare, cu atât mai puternică este legătura, iar scăderea energiei în sistem mai eficientă. Evident $S \leq 1$, deoarece nu este posibilă apropierea orbitalilor până la suprapunerea totală ($\psi_a \cong \psi_b$), acest lucru fiind împiedicat de respingerea reciprocă a nucleelor, dar și a electronilor în cazul sistemelor care conțin mai mulți electroni.

Cu notațiile introduse, relația (III-48) devine

$$I = (c_a^2 C + 2c_a c_b A + c_b^2 C) - E (c_a^2 + 2c_a c_b S + c_b^2) \quad (\text{III-51})$$

Condiția de extrem a funcției I este

$$\frac{\partial I}{\partial c_a} = \frac{\partial I}{\partial c_b} = 0 \quad (\text{III-52})$$

care conduce la un sistem de două ecuații

$$\begin{cases} c_a (C - E) + c_b (A - ES) = 0 \\ c_a (A - ES) + c_b (C - E) = 0 \end{cases} \quad (\text{III-53})$$

Rezolvarea sistemului (III-53) conduce la găsirea unei relații între parametrii c_a și c_b

$$c_a = \pm c_b \quad (\text{III-54})$$

și la obținerea a două valori ale energiei, notate

$$E_S = \frac{C+A}{1+S} \quad (\text{pentru } c_a = c_b) \quad (\text{III-55})$$

$$E_A = \frac{C-A}{1-S} \quad (\text{pentru } c_a = -c_b)$$

căroră le corespund două funcții aproximative notate ψ_S și ψ_A .

Valorile parametrilor c_a și c_b se determină din condiția de normare a funcțiilor de undă

$$\begin{cases} \int \psi_S^* \psi_S d\tau = 1 & (c_a = c_b) \\ \int \psi_A^* \psi_A d\tau = 1 & (c_a = -c_b) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \\ c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \end{cases} \quad (\text{III-56})$$

Funcțiile de undă ψ_S și ψ_A , corespunzătoare energiei E_S și respectiv E_A , sunt

$$\psi_S = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (\text{III-57})$$

$$\psi_A = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2(1-S)}}$$

Indicii „S” și „A” se referă la simetria celor două funcții de undă în raport cu permutarea nucleelor identice din moleculă. ψ_S este funcție simetrică, iar ψ_A este funcție antisimetrică. Aceste funcții descriu corect structura moleculară H_2^+ , fiind în acord cu simetria câmpului de forțe produs de cele două nuclee. Energiile E_S și E_A pot fi calculate plecând de la expresiile termenilor C, A și S și folosind funcțiile de undă cunoscute ale atomului de hidrogen. Figurile III-11 și III-12 reprezintă energia totală și, respectiv, densitatea de probabilitate a stărilor ionului molecular H_2^+ descrise de ψ_S și ψ_A . Se observă imediat asemănarea cu Figurile III-6 și III-7.

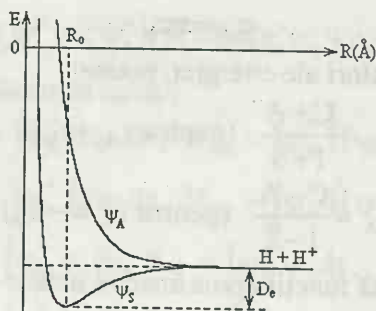


Figura III-9 Energia totală a stărilor H_2^+ descrise de ψ_S și ψ_A , în funcție de distanța de separare internucleară

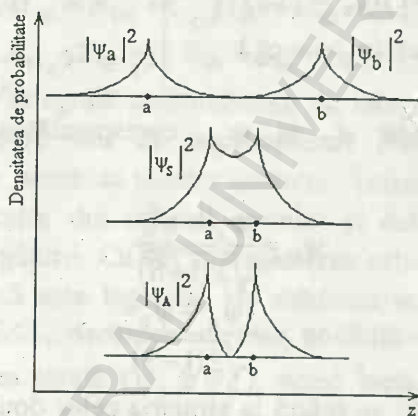


Figura III-10 Densitatea de probabilitate a stărilor H_2^+ descrise de ψ_S și ψ_A , în funcție de distanța de separare internucleară, având ca referință atomul de hidrogen în stare fundamentală

Din curbele de energie se observă că ψ_S este *orbital de legătură*, deoarece în starea descrisă de ψ_S energia prezintă un minim și sistemul este stabil. ψ_A este *orbital de antilegătură*, deoarece în starea descrisă de ψ_A energia nu prezintă minim și curba de energie este repulsivă pentru orice valoare a distanței internucleare R . O moleculă aflată într-o astfel de stare disociază imediat într-un atom de hidrogen și un proton (nucleu de hidrogen). Acest comportament este corelat și cu distribuția densității de

probabilitate pentru cei doi orbitali. Densitatea de probabilitate este mare între cele două nuclee în cazul orbitalului de legătură, în timp ce în cazul orbitalului de antilegătură, electronul se găsește cu probabilitate foarte mică în această regiune.

Rezultă, la fel ca la rezolvarea exactă descrisă în paragraful III-2-3, că nivelul energetic corespunzător stării fundamentale a atomului de hidrogen se scindează în ionul molecular H_2^+ în două niveluri: un nivel de legătură E_S , cu energia mai mică decât cea a atomului de hidrogen, cu o evoluție cu minim de energie (groapă de potențial), corespunzător stării fundamentale a sistemului H_2^+ , și un nivel de antilegătură E_A , corespunzător unei stări excitate instabile.

Trebuie subliniat că ψ_S și ψ_A sunt funcții de undă aproximative, construite pentru a aproxima cât mai bine funcțiile exacte, în timp ce ψ_g și ψ_u , găsite prin rezolvarea ecuației Schrödinger (vezi paragraful III-2-3), sunt funcții de undă exacte.

Rezultatele obținute sunt satisfăcătoare din punct de vedere calitativ. ψ_S este funcția aproximativă a orbitalului de legătură, corespunzător stării pare ψ_g , iar ψ_A este funcția aproximativă a orbitalului de antilegătură, corespunzător stării impare ψ_u . Cantitativ se constată însă diferențe față de rezultatele exacte. Prin metoda aproximativă descrisă se obțin, pentru starea fundamentală a ionului molecular H_2^+ , o energie de disociere 1,76 eV și o distanță internucleară de echilibru $R_0 = 1,32 \text{ \AA}$, care înseamnă un sistem molecular mai slab legat decât în realitate. Concordanța dintre teorie și experiment este însă îmbunătățită prin introducerea unor parametri variaționali care țin seama de modificarea orbitalilor atomici în procesul de formare a moleculei. În acest caz, valorile obținute sunt foarte apropiate de cele determinate experimental.

Metoda LCAO este generală și poate fi aplicată și în cazul moleculelor complexe.

III-4-2 Orbitali moleculari de legătură și de antilegătură în molecula H_2

Orbitalii moleculei de hidrogen H_2 pot fi, de asemenea, reprezentați prin combinații liniare a doi orbitali atomici ai atomului de hidrogen. Molecula H_2 are același tip de simetrie spațială ca ionul molecular H_2^+ , astfel încât funcțiile de undă rezultante care descriu orbitalii moleculari îndeplinesc aceleași condiții ca cele descrise în paragraful precedent, iar reprezentările energiei și densității de probabilitate pentru primele două stări staționare în funcție de distanța de separare internucleară sunt asemănătoare cu cele din Figurile III-9 și III-10. Desigur, valorile energiei în H_2 și H_2^+ sunt diferite.

Reprezentarea celor doi orbitali, de legătură și de antilegătură, poate fi făcută și prin intermediul distribuției de probabilitate unghiulară, discutate în prima parte a acestei discipline, ca în Figura III-11, unde notațiile sunt în corelație cu discuția din paragraful III-4 și cu simetria funcțiilor de undă pentru o moleculă biatomică homonucleară, discutată în paragraful III-3-3.

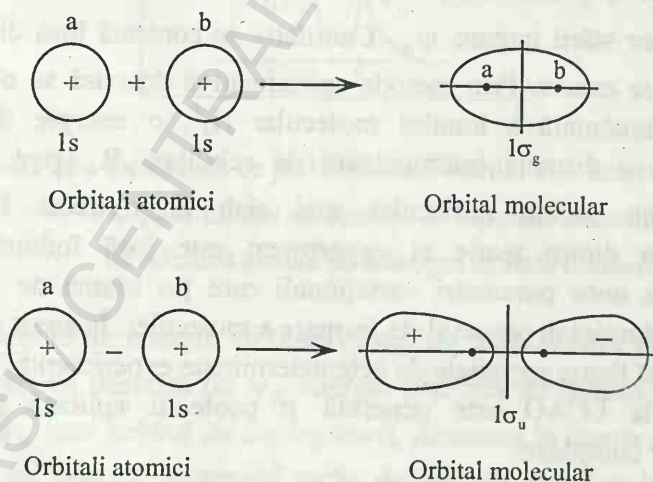


Figura III-11 Formarea orbitalului molecular de legătură și, respectiv, de antilegătură în molecula H_2

Orbitalul 1s corespunde stării fundamentale a atomului de hidrogen. Orbitalul molecular de legătură, corespunzător stării fundamentale a moleculei H_2 , este orbitalul $1\sigma_g$, iar orbitalul de antilegătură, corespunzător primei stări excitate a moleculei, este orbitalul $1\sigma_u$ (Figura III-11). Formarea orbitalului molecular de legătură înseamnă acumularea de sarcină negativă între cele două nuclee pozitive. Această configurație este energetic favorabilă pentru formarea legăturii, deoarece atracția ambilor electroni de către ambele nuclee compensează respingerea electrostatică dintre nuclee. În cazul orbitalului molecular de antilegătură, sarcina negativă se îndepărtează de nuclee, fiecare electron tinde să rămână legat de un singur nucleu, iar configurația este instabilă.

Formarea celor doi orbitali moleculari în urma interacțiunii a doi atomi de hidrogen poate fi ilustrată și pe o diagramă a nivelurilor energetice, ca în Figura III-12. Nivelurile corespunzătoare orbitalilor atomici separați sunt figurate în stânga și în dreapta nivelurilor corespunzătoare orbitalilor moleculari. O astfel de reprezentare este cunoscută sub numele de *diagrama orbitalilor moleculari*.

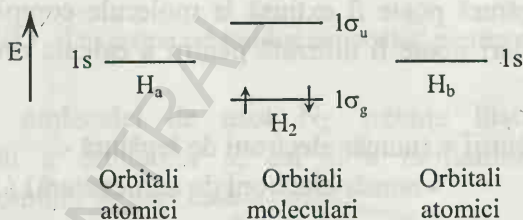


Figura III-12 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula H_2

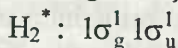
Regula generală este că la combinarea a doi orbitali atomici, se creează doi orbitali moleculari. Unul dintre aceștia are energie mai mică decât orbitalul atomic, fiind orbitalul de legătură, iar celălalt are energie mai mare, fiind orbitalul de antilegătură.

În molecula H_2 , principiul de excluziune permite ca ambii electroni să ocupe orbitalul de legătură $1\sigma_g$, astfel încât molecula este stabilă, având o energie mai mică decât cea corespunzătoare atomilor de hidrogen separați. Așa cum rezultă de pe figură, cei doi electroni aflați în starea $1\sigma_g$

au spini antiparaleli. Acesta este un element fundamental pentru formarea legăturii chimice și este subiectul unei discuții detaliate în cadrul unui alt paragraf din acest capitol.

Stabilitatea orbitalului de legătură $1\sigma_g$ depinde de gradul de suprapunere a celor doi orbitali atomici. Desigur, suprapunerea completă nu este posibilă din cauza forței de respingere dintre nuclee.

Excitarea unuia dintre electroni pe starea $1\sigma_u$ conduce la o configurație cu un electron de legătură și un electron de antilegătură



unde simbolul (*) este utilizat pentru a indica o stare excitată a moleculei. Starea rezultată este instabilă, iar molecula disociază în doi atomi de hidrogen.

III-4-3 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecule biatomice

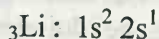
Ideea de suprapunere a orbitalilor atomici cu formarea de orbitali de legătură și antilegătură poate fi extinsă la molecule complexe. Diagrama orbitalilor moleculari poate fi utilizată pentru a calcula *ordinul legăturii*, definit ca

$$\text{ordinul legăturii} = (\text{număr electroni de legătură} - \text{număr electroni de antilegătură}) / 2 \quad (\text{III-58})$$

De aici, rezultă clasificarea cunoscută a legăturilor chimice în legături simple (ordinul legăturii este 1), duble (ordinul legăturii 2) și triple (ordinul legăturii 3).

Moleculele stabile au mai mulți electroni de legătură decât de antilegătură. Moleculele care au ordinul legăturii mai mare au legături mai scurte și mai puternice decât cele care au ordinul legăturii mai mic.

Se poate lua ca prim exemplu molecula de litiu Li_2 (Figura III-13). Aceasta este o moleculă biatomică stabilă care poate fi găsită în vaporii de la suprafața metalului încălzit și care are același tip de simetrie spațială ca molecula H_2 . Configurația electronică a atomului de litiu este



Orbitalul 1s, fiind complet ocupat cu electroni, este slab perturbat la apropierea celor doi atomi și nu are nici o contribuție la formarea legăturii, fiind numit *orbital de nelegătură*. Orbitalii 2s, incomplet ocupați, interacționează, iar combinarea acestora conduce la formarea a doi orbitali moleculari, $2\sigma_g$ și $2\sigma_u$, care sunt orbital de legătură și, respectiv, de antilegătură. Cei doi electroni 2s ocupă orbitalul de legătură și formează o legătură simplă. În această moleculă, nu există electroni de antilegătură, iar ordinul legăturii este $(2-0) / 2 = 1$.

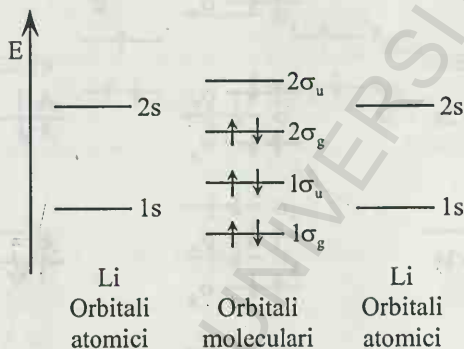
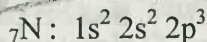


Figura III-13 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula Li_2

În cazul moleculei de azot N_2 , trebuie luată în considerare combinarea atât a orbitalilor s, cât și a orbitalilor p. Configurația electronică a atomului de azot este



Orbitalii 1s sunt orbitali neparticipanți la legătură, corespunzând păturilor complete în atom. Ceilalți zece electroni, câte cinci pentru fiecare atom, participă la interacțiunea dintre atomi. Patru dintre aceștia ocupă cei doi orbitali moleculari, unul de legătură, celălalt de antilegătură, rezultați din orbitalii 2s. Restul de șase electroni ocupă cei trei orbitali de legătură rezultați din orbitalii p (combinarea celor șase orbitali atomici de tip p conduce la formarea a șase orbitali moleculari, dintre care trei au energie mai mică decât orbitalii atomici și sunt orbitali de legătură, iar ceilalți trei, cu energie mai mare, sunt orbitali de antilegătură). Aceasta înseamnă că în moleculă sunt în total opt electroni de legătură, doi de antilegătură și patru

de nelegătură. Un „exces“ de șase electroni de legătură față de cei de antilegătură corespunde formării unei legături triple, ordinul legăturii fiind $(8-2) / 2 = 3$. Reprezentarea orbitalilor moleculari din Figura III-14 ia în considerare degenerarea orbitalilor de tip π , conform discuției din paragraful III-3.

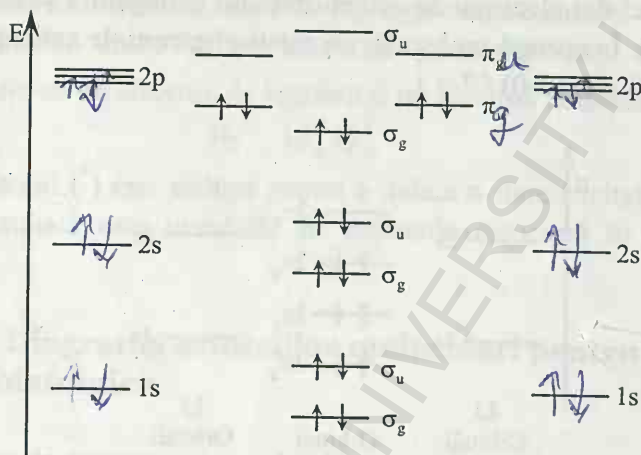


Figura III-14 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula N_2

Diagrame similare pot fi utilizate pentru a descrie, de exemplu, moleculele de oxigen O_2 sau de fluor F_2 , cu înlocuirea corespunzătoare a numărului de electroni din moleculă. În cazul moleculei F_2 , diagrama este asemănătoare cu cea din Figura III-14, însă cei patru electroni suplimentari față de molecula N_2 ocupă cei doi orbitali de antilegătură π_g , ceea ce înseamnă, din totalul de opt electroni de legătură, că numai doi sunt în exces față de cei șase electroni de antilegătură, iar aceasta corespunde unei legături simple.

Cazul moleculei O_2 este, în schimb, mai complex, deoarece sunt disponibili doi orbitali π degenerați pentru așezarea ultimilor doi electroni. Aranjamentul cel mai stabil este cel din Figura III-15. Cei doi electroni ocupă orbitali diferiți pentru a minimiza respingerea electrostatică dintre ei, astfel încât au spini paraleli. Acesta este un exemplu în care acționează regula lui Hund, valabilă pentru toate structurile atomice care conțin

electroni, conform căreia *electronii ocupă orbitalii cu aceeași energie (orbitali degenerați) așezându-se întâi pe toate stările posibile cu spini paraleli și apoi completează celelalte stări cu spin antiparalel*. Ocuparea stărilor în acest fel conduce la configurația de energie minimă, deoarece electronii cu spin paralel se găsesc cel mai probabil la distanță mare unul de celălalt, pe când cei cu spin antiparalel se găsesc apropiați (vezi paragraful II-3-2), iar energia de interacțiune electrostatică variază invers proporțional cu distanța de separare între sarcinile electrice.

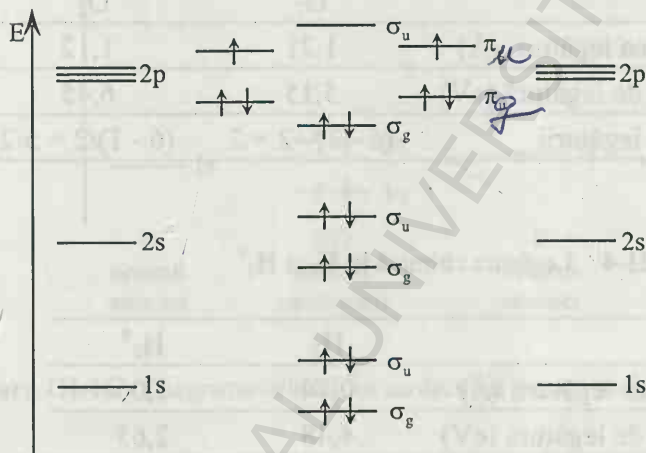


Figura III-15 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula O_2

O consecință importantă a configurației cu electroni cu spin necompensat este faptul că molecula O_2 are moment de spin diferit de zero, ceea ce dă naștere paramagnetismului pronunțat al oxigenului lichid, despre care se va discuta în Capitolul V. De altfel, nici o altă metodă, în afară de metoda LCAO, nu poate explica de ce molecula O_2 , deși are un număr par de electroni, ca, de altfel, covârșitoarea majoritate a moleculelor, are doi electroni cu spin paralel.

Electronul cel mai slab legat în molecula O_2 (aflat pe ultima subpătură) este un electron de antilegătură. Înlăturarea din moleculă a acestui electron ar trebui să conducă la un sistem mai puternic legat. Într-adevăr, datele referitoare la structurile moleculare O_2 și O_2^+ , din Tabelul III-3, confirmă acest lucru, în contrast cu cele din Tabelul III-4, unde

sunt comparate structurile H_2 și H_2^+ . Molecula H_2 este legată mai puternic decât H_2^+ , pe când O_2^+ este mai puternic legată decât O_2 . Trebuie notat că energiile de legătură sunt exprimate în literatura de specialitate în diferite unități de măsură. Fizicienii utilizează desigur eV, însă chimiștii utilizează Kcal/mol sau KJ/mol. Conversia acestor unități este prezentată în Anexă.

Tabelul III-3 Legătura chimică în O_2 și O_2^+

	O_2	O_2^+
Lungimea legăturii (Å)	1,21	1,12
Energia de legătură (eV)	5,15	6,45
Ordinul legăturii	$(6 - 2) / 2 = 2$	$(6 - 1) / 2 = 5/2$

Tabelul III-4 Legătura chimică în H_2 și H_2^+

	H_2	H_2^+
Lungimea legăturii (Å)	0,74	1,06
Energia de legătură (eV)	4,48	2,65
Ordinul legăturii	1	1/2

Exemplele prezentate mai sus fac parte din categoria moleculelor homonucleare (molecule care conțin nuclee identice). Diagrama orbitalilor moleculari poate fi construită însă și pentru molecule heteronucleare, cum este de exemplu molecula monoxid de carbon CO. Diferența este că stările nu mai sunt caracterizate de simetrie de tip „g” și „u”, deoarece astfel de molecule nu au centru de simetrie. Orbitalii moleculari rezultați în molecule heteronucleare pot varia de la „împărțirea” aproape egală a electronilor între doi atomi, până la localizarea dominantă a electronilor pe un singur atom. O diagramă simplă pentru molecula CO este prezentată în Figura III-16 (din motive de reprezentare compactă, nu s-a ținut seama de scala reală a energiei, care este diferită pentru nivelurile profunde ale C și O).

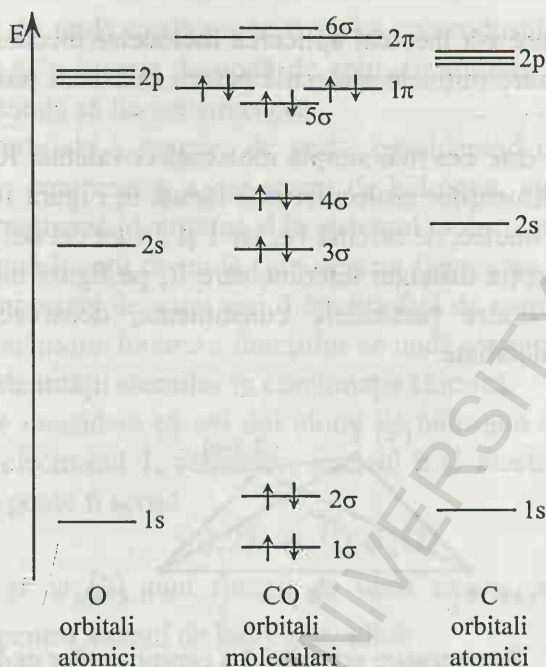


Figura III-16 Diagrama orbitalilor moleculari pentru molecula CO

Se observă de aici corelația cu configurația electronică a moleculei, prezentată în paragraful III-3-3.

III-4-4 Metoda legăturilor de valență (perechilor de electroni)

Metoda legăturilor de valență este metoda aproximativă care corespunde celei de a doua reprezentări a moleculelor descrise în paragraful III-1-1 și privește molecula ca o structură stabilă, formată din atomi care își păstrează identitatea când sunt legați chimic. Descrierea corespunde cel mai bine imaginii tradiționale asupra actului chimic și acest lucru explică formularea ei încă din 1927, la numai un an de la introducerea ecuației Schrödinger pentru studiul sistemelor atomice. În acest paragraf, metoda va fi utilizată pentru a descrie formarea legăturii chimice în molecula de hidrogen H_2 . Nu numai că H_2 a fost prima

moleculă pentru care s-a încercat aplicarea metodelor mecanicii cuantice, dar rămâne una dintre puținele molecule pentru care sunt posibile calcule aproape complete.

Molecula H_2 este cea mai simplă moleculă covalentă. Reprezentarea schematică a constituenților moleculei este făcută în Figura III-17, unde a și b sunt cele două nuclee, de sarcină $+e$, iar 1 și 2 sunt cei doi electroni, de sarcină $-e$. Cu excepția distanței internucleare R , pe figură nu apar notații pentru distanțele dintre particulele constituente, deoarece nu vor fi prezentate calcule detaliate.

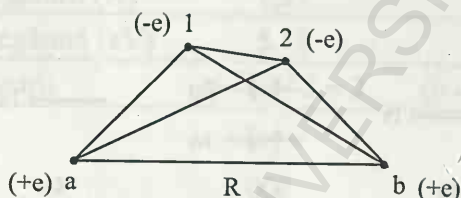


Figura III-17 Reprezentare schematică a constituenților moleculei H_2

H_2 face parte din același grup de simetrie ca ionul molecular H_2^+ . De altfel, ar fi putut părea mai logic să se analizeze întâi molecula neutră și apoi sistemul ionizat, însă au fost prezentate motivele pentru care este util ca prima structură moleculară discutată în detaliu să fie H_2^+ . Fiind vorba de sisteme cu aceeași simetrie a câmpului electric creat de nuclee, partea orbitală a funcției de undă electronice este foarte asemănătoare pentru cele două molecule. Faptul că energia potențială în H_2 conține, față de H_2^+ , și un termen asociat respingerii electrostatice dintre electroni, nu modifică sensul fizic al problemei. Elementul cel mai important este că H_2 conține doi electroni care se găsesc simultan, cu probabilitate diferită de zero, în aceeași regiune din spațiu, astfel încât sistemul trebuie descris în acord cu condițiile cuantice care decurg din indiscernabilitatea particulelor identice. Principiul de excluziune cere ca funcția de undă totală a acestui sistem să fie antisimetrică. Pentru descrierea acestui sistem pot fi folosite raționamentul și rezultatele din paragraful II-3, unde a fost analizat în detaliu sistemul de doi electroni.

Funcția de undă totală poate fi scrisă ca produsul între o funcție de undă orbitală și o funcție de undă de spin, cu simetrie în opoziție, astfel încât funcția totală să fie antisimetrică.

Partea orbitală a funcției de undă, considerând că molecula H_2 se formează prin combinarea a doi atomi de hidrogen, iar cei doi atomi de hidrogen își păstrează identitatea și în sistemul molecular, poate fi scrisă ca produsul a două funcții de undă care descriu fiecare un atom de hidrogen. Este foarte important de notat aici diferența față de metoda LCAO, care ar propune o *combinație liniară* a funcțiilor de undă atomice, ceea ce conduce la pierderea identității atomilor în combinația chimică.

Dacă se consideră că cei doi atomi de hidrogen sunt constituiți din nucleul a și electronul 1, respectiv, nucleul b și electronul 2, funcția de undă orbitală poate fi scrisă

$$\psi(1,2) = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \quad (\text{III-59})$$

unde $\psi_a(1)$ și $\psi_b(2)$ sunt funcții de undă exacte, soluții ale ecuației Schrödinger pentru atomul de hidrogen, adică

$$\begin{aligned} \hat{H}_a \psi_a(1) &= E \psi_a(1) \\ \hat{H}_b \psi_b(2) &= E \psi_b(2) \end{aligned} \quad (\text{III-60})$$

unde $\hat{H}_a$ și $\hat{H}_b$ sunt operatorii Hamilton pentru atomul de hidrogen având nucleul a, respectiv, b.

Atunci când cei doi atomi de hidrogen sunt separați la distanță mare în comparație cu prima orbită Bohr (care dă ordinul de mărime al atomului de hidrogen), fiecare electron este clar asociat cu un singur nucleu. Dar când atomii sunt separați la o distanță comparabilă cu dimensiunea atomului, nu mai este posibil să se identifice care electron este asociat cărui nucleu. Cei doi electroni fiind indiscernabili, sistemul poate fi privit și ca rezultat al combinării a doi atomi de hidrogen, însă constituiți din nucleul a și electronul 2, respectiv, nucleul b și electronul 1, iar atunci este descris prin funcția orbitală

$$\psi(1,2) = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \quad (\text{III-61})$$

Funcțiile de undă (III-59) și (III-61) nu au simetrie definită, dar sunt folosite pentru a construi, printr-o combinație liniară, funcții orbitale cu simetrie definită

$$\psi(1,2) = c_1 \psi_a(1)\psi_b(2) + c_2 \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (\text{III-62})$$

unde parametrii c_1 și c_2 pot fi determinați prin metoda variațională descrisă în paragraful III-5-1.

Funcțiile de undă (III-59) și (III-61) sunt funcții de undă exacte pentru H_2 în aproximația de ordinul zero, adică în ipoteza neglijării oricărei interacțiuni dintre cei doi atomi, ceea ce este valabil pentru $R \rightarrow \infty$. Rezultă că și funcția construită sub forma (III-62) descrie exact sistemul de doi electroni din molecula H_2 pentru $R \rightarrow \infty$, ceea ce permite să se considere că, pentru o distanță de separare internucleară finită, (III-62) este funcție de undă aproximativă a sistemului.

Rezolvarea sistemului de ecuații care permite găsirea funcțiilor (III-62) este foarte asemănătoare cu cea din paragraful III-5-1 și nu aduce elemente noi cu privire la sensul fizic al problemei. În urma calculelor, așa cum este de așteptat, se obțin două valori ale energiei pentru care sistemul de ecuații admite soluții. Acestor două valori, notate E_S și E_A , le corespund două funcții de undă orbitale cu simetrie definită, notate ψ_S și ψ_A , unde indicii „S” și „A” înseamnă funcție simetrică și, respectiv, antisimetrică. Funcțiile ψ_S și ψ_A respectă principiul indiscernabilității particulelor identice, având simetrie definită în raport cu permutarea celor doi electroni și respectă în plus simetria câmpului de forțe creat de cele două nuclee identice.

În Figura III-18 este reprezentată energia totală a moleculei în funcție de distanța internucleară R , pentru cele două stări, calculată ca suma dintre energia electronică E_S , respectiv, E_A , și energia coulombiană de respingere între nuclee $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$. Molecula este legată în starea descrisă de

ψ_S , în timp ce în starea descrisă de ψ_A molecula este instabilă, iar legătura nu se formează. Curbele de energie tind asimptotic, pentru $R \rightarrow \infty$, către $E_H = -27,2 \text{ eV}$, adică suma energiilor a doi atomi de hidrogen în stare fundamentală, care nu interacționează. Cele două curbe de pe figură au fost calculate luând în considerare și respingerea electrostatică dintre electroni, care însă conduce numai la o corecție cantitativă prin reducerea energiei de legătură, însă nu modifică descrierea

calitativă și interpretarea formării legăturii covalente. Rezultatele cantitative găsite pentru H_2 cu funcțiile de tipul (III-62) nu sunt în perfectă concordanță cu datele experimentale, însă pot fi îmbunătățite dacă se ia în considerare ecranarea parțială a orbitalilor participanți la apropierea celor doi atomi și abaterea de la simetria sferică a distribuției electronice a atomilor datorită unui efect de polarizare, adică înlocuirea orbitalilor atomici cu simetrie sferică cu orbitali atomici polarizați.

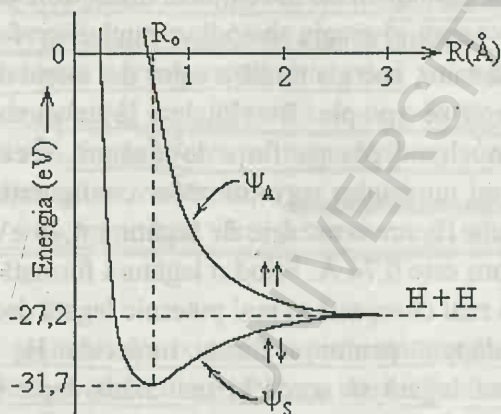


Figura III-18 Energia totală a moleculei H_2 în stările descrise de ψ_S și ψ_A , cu electronii cu spini paraleli și respectiv antiparaleli, în funcție de distanța de separare internucleară

Funcțiile de undă ψ_S și ψ_A trebuie combinate cu funcțiile de undă de spin pentru a construi funcția de undă totală. Molecula H_2 reprezintă un sistem cu doi electroni. S-a demonstrat că un sistem de doi electroni se poate găsi în două stări de spin (a se vedea paragraful II-3)

$\uparrow\uparrow$ sistem de doi electroni cu spini paraleli (starea de spin simetrică, $S=1$, triplet),

$\uparrow\downarrow$ sistem de doi electroni cu spini antiparaleli (starea de spin antisimetrică, $S=0$, singlet).

Funcția orbitală simetrică este asociată unei funcții de spin antisimetrice, adică sistemului $\uparrow\downarrow$, iar funcția orbitală antisimetrică unei funcții de spin simetrice, adică sistemului $\uparrow\uparrow$. Rezultă că energia sistemului

crește când electronii au spini paraleli și scade când spinii sunt antiparaleli (Figura III-18). *Molecula este legată numai în starea în care cei doi electroni au spini antiparaleli.* Se vede aici rolul hotărâtor jucat de principiul de excluziune. Reamintind discuția din paragraful II-3-2, se poate spune că *legătura se formează datorită forței de schimb dintre cei doi electroni.*

Doi electroni cu spini antiparaleli se „atrag“, adică se găsesc cu cea mai mare probabilitate foarte aproape unul de celălalt. Numai atunci cei doi electroni se pot găsi *simultan* în regiunea dintre cele două nuclee, unde exercită *forțe de atracție* asupra ambelor nuclee și formează legătura chimică. În această stare, *energia totală a celor doi atomi de hidrogen scade pe măsură ce atomii se apropie.* Bineînțeles, la un moment dat, *forța de respingere dintre nuclee depășește forța de legătură*, ceea ce conduce la o curbă de energie cu un minim corespunzător configurației de echilibru a moleculei. Molecula H_2 are o energie de legătură 4,48 eV, iar distanța de separare de echilibru este 0,74 Å. Fiind o legătură formată cu doi electroni, H_2 este o structură mai compactă și mai puternic legată decât H_2^+ . Cel de al doilea electron adăugat pentru a forma molecula H_2 face ca energia sistemului în starea legată să scadă și mai mult decât în H_2^+ , deoarece forțele de atracție adiționale care acționează asupra acestui al doilea electron din partea nucleelor (cu condiția ca și al doilea electron să se găsească în aceeași regiune favorabilă formării legăturii ca și primul!) au o contribuție mult mai mare decât respingerea dintre cei doi electroni.

Dacă cei doi electroni au spini paraleli, se „resping“ și nu se pot găsi simultan în regiunea dintre nuclee, adică regiunea în care pot optimiza atracția exercitată de ambele nuclee, iar legătura nu se formează. De aici rezultă ideea că *legătura covalentă se formează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, puși în comun de către doi atomi.* În termeni aproximativi, cele două nuclee din molecula H_2 pun în comun cei doi electroni, astfel încât fiecare nucleu are, măcar pentru anumite intervale de timp, ambii electroni ocupând o pătură completă a sa.

O legătură covalentă se poate forma strict numai cu doi electroni. Fiecare atom participă la formarea legăturii numai cu electronii săi cu spin necompensat, adică acei electroni de pe pătura exterioară, care nu au fost deja obligați, datorită principiului de excluziune, să formeze perechi cu alți electroni cu spini antiparaleli de pe acea pătură.

Dacă într-un același atom se găsesc deja pe pătura exterioară doi electroni cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$, un electron adițional al unui alt atom nu poate forma o legătură cu nici unul din cei doi electroni, deoarece dacă spinul electronului adițional este antiparalel cu spinul unuia dintre cei doi electroni, el este automat paralel cu spinul celuilalt electron. Iar cum principiul de excluziune acționează în moleculă, împiedicând ca doi electroni cu spini paraleli să aibă aceeași funcție de undă orbitală, electronul adițional nu poate ocupa aceeași regiune spațială moleculară favorabilă în care se găsește perechea de electroni deja existenți.

Electronii cu spin necompensat determină valența unui atom, fiind numiți electroni de valență, iar electronii de pe pătura exterioară care se găsesc în perechi $\uparrow\downarrow$, sunt electroni neparticipanți la legătură. Aceștia din urmă, după cum se va vedea, deși nu contribuie la formarea legăturii chimice, au un rol important în determinarea structurii spațiale a moleculelor.

Cele două metode aproximative prezentate sunt direct aplicabile pentru diferite sisteme moleculare. Pentru stările fundamentale, care sunt cele mai importante din punct de vedere al valenței elementelor chimice, metoda perechilor de electroni prezintă unele avantaje. Pe de altă parte, în spectroscopia electronică stările excitate și stările fundamentale sunt la fel de importante, iar pentru descrierea stărilor excitate, metoda LCAO prezintă avantaje incontestabile. De multe ori, trebuie făcută o combinație între cele două tipuri de reprezentări asociate celor două metode. Oricum, ambele metode demonstrează că formarea unei molecule stabile este legată de acumularea de sarcină electronică între nuclee, gradul de acumulare fiind o măsură a tăriei legăturii. Pentru a forma o legătură chimică între atomi, trebuie ca între nuclee să se găsească, cu cea mai mare probabilitate, suficienți electroni care să compenseze respingerea dintre nucleele sau ionii pozitivi.

III-5 CONFIGURAȚIA DE ECHILIBRU A MOLECULELOR

III-5-1 Valența elementelor în metoda perechilor de electroni

Proprietatea atomilor de a se combina între ei formând molecule este descrisă cu ajutorul noțiunii de *valență*. Fiecărui atom îi corespunde o anumită valență, iar la combinarea atomilor, valențele acestora trebuie să se satureze reciproc. Metoda legăturilor de valență (perechilor de electroni) arată că *valența unui atom este egală cu numărul electronilor săi cu spin necompensat*.

Orientarea spinilor electronilor unui atom poate fi determinată cunoscând configurația electronică a atomului și aplicând regula lui Hund. După cum se știe, orbitalii atomici sunt orbitali degenerați, deoarece toți electronii de pe o subpătură, având numerele cuantice (n, l) , au aceeași energie. În acest caz, regula lui Hund arată că electronii ocupă orbitalii degenerați, așezându-se întâi pe toate stările posibile cu spini paraleli și apoi completează celelalte stări pe care sunt obligați să se așeze cu spini antiparaleli. Pe un orbital (n, l) , se așază maximum $2(2l+1)$ electroni, dintre care primii $2l+1$ electroni pot avea spini paraleli (acesta este numărul valorilor posibile, pentru n și l dat, ale celui de al treilea număr cuantic care definește starea orbitală a unui electron), adică toți cu aceeași orientare a spinului, în timp ce orice alți electroni adiționali sunt obligați să aibă spinii antiparaleli, adică de orientare opusă față de primii $2l+1$ electroni, începând astfel să formeze perechi $\uparrow\downarrow$ pe orbitali de aceeași energie. Ocuparea stărilor în acest fel permite minimizarea energiei de respingere electrostatică între electroni, deoarece electronii cu spin paralel se găsesc cel mai probabil la distanță mare unul de celălalt, pe când cei cu spin antiparalel se găsesc apropiați. Acest aranjament conduce la configurația electronică de energie minimă într-un sistem cu mai mulți electroni.

Ocuparea orbitalilor atomici, cu specificarea orientării spinilor electronilor, este descrisă cu ajutorul diagramelor orbitalilor atomici. În acest paragraf, se vor utiliza diagramele pentru a verifica în ce condiții metoda perechilor de electroni permite evaluarea corectă a valenței

atomilor și se vor da exemple pentru atomii aflați în primele două serii din tabelul periodic (vezi Figura II-7 sau Figura II-10).

Conform diagramelor din Figura III-19, atomul ${}_1\text{H}$ are valența 1 (a), atomul ${}_2\text{He}$ are valența 0 (b), iar atomul ${}_3\text{Li}$ are valența 1 (c). Experimental, se confirmă că hidrogenul și litiul intră în combinații cu valența 1, formând o singură legătură chimică cu un alt atom, în timp ce heliul este inert chimic și în condiții normale nu formează molecule. Diagramele din Figura III-19 corespund atomilor aflați în stare fundamentală, așa cum au fost descriși în paragraful II-4-4.

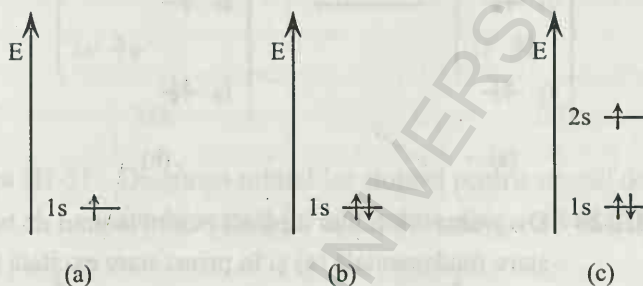


Figura III-19 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de hidrogen (a), heliu (b) și litiu (c)

Dacă se examinează în continuare diagrama orbitalilor atomului ${}_4\text{Be}$, aflat în stare fundamentală (Figura III-20.a), se observă că valența acestui element este 0, deoarece toți electronii săi formează perechi ↑↓.

Orbitalii p (stări cu $l = 1$) sunt figurați pe diagrama energetică prin trei segmente, corespunzătoare celor trei valori ale celui de al treilea număr cuantic care definește starea orbitală a unui electron. Orbitalii p pot fi ocupați cu trei perechi de electroni ↑↓.

Însă atomul de beriliu nu este inert chimic, fiind întâlnit întotdeauna în combinații chimice în care are valența 2. De altfel, și pentru alți atomi se constată că valența acestora în combinațiile chimice este mai mare decât cea care rezultă din diagrama orbitalilor atomici corespunzătoare stării fundamentale. Acest lucru se explică prin *excitarea* unuia din electronii aflați pe ultima pătură a atomului, care formează pereche ↑↓ cu un alt electron, pe un orbital de energie mai mare, pe care poate să se așeze cu

spinul paralel, conducând la creșterea numărului de electroni cu spin necompensat și astfel a valenței atomului. Acest proces are loc atunci când *energia necesară pentru excitarea electronului este compensată de energia degajată la formarea combinației chimice*. Saturarea unei valențe mai mari înseamnă o scădere mai puternică a energiei datorită formării unui număr mai mare de legături.

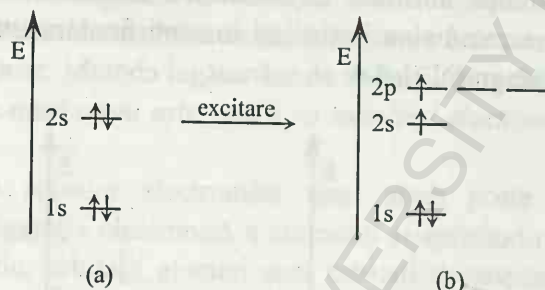
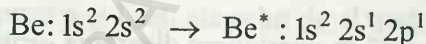


Figura III-20 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de beriliu în stare fundamentală (a) și în prima stare excitată (b)

În cazul atomului Be, deoarece diferența de energie între cele subpăturile 2s și 2p este relativ mică, unul din electronii de pe subpătura 2s poate fi excitat pe subpătura 2p



unde simbolul (*) este folosit pentru a indica o stare excitată a atomului. Electronul excitat pe 2p se așază cu spinul paralel cu cel al electronului rămas pe 2s, ceea ce explică valența 2 a atomului Be (Figura III-20.b).

În același mod, se justifică valența 3 în loc de 1 pentru atomul de bor ${}^5\text{B}$ (Figura III-21), sau valența 4 în loc de 2 pentru atomul de carbon ${}^6\text{C}$ (Figura III-22).

Diagrama orbitalilor pentru atomul de azot ${}^7\text{N}$ indică valența 3 (Figura III-23). Excitarea unui electron al ${}^7\text{N}$ de pe 2s pe 2p nu conduce la creșterea valenței, deoarece acesta, conform principiului de excluziune, trebuie să aibă spinul antiparalel cu unul din cei trei electroni de pe această subpătură, ceea ce înseamnă tot trei electroni cu spin necompensat, ca și pentru starea fundamentală. Creșterea valenței, de la 3 la 5, nu poate fi obținută decât prin excitarea electronului de pe 2s pe prima subpătură pe care se poate așeza cu spinul paralel, iar aceasta este subpătura 3s de pe

următoarea pătură electronică. Diferența de energie între subpăturile 2s și 3s este însă mare (vezi Figura II-8) și nu poate fi compensată prin scăderea energiei la saturarea valenței 5, cât ar rezulta prin excitarea $2s \rightarrow 3s$.

Energia degajată la formarea moleculei este suficientă doar pentru excitarea electronilor pe stări de energie relativ apropiată celei inițiale.

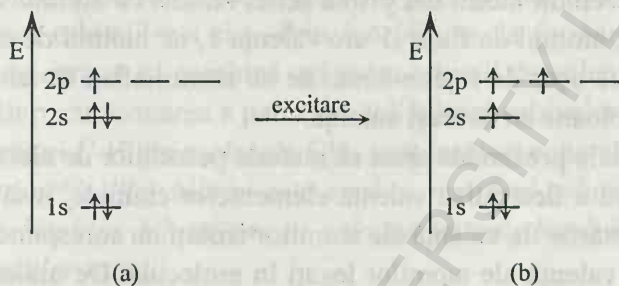


Figura III-21 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de bor în stare fundamentală (a) și în prima stare excitată (b)

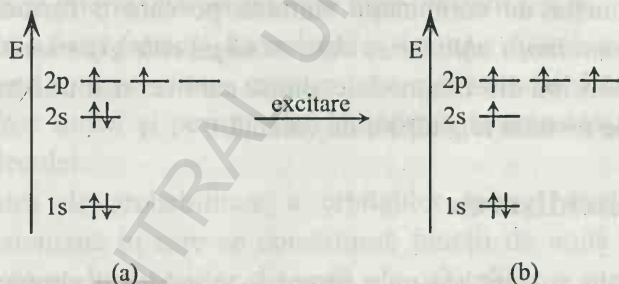


Figura III-22 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de carbon în stare fundamentală (a) și în prima stare excitată (b)

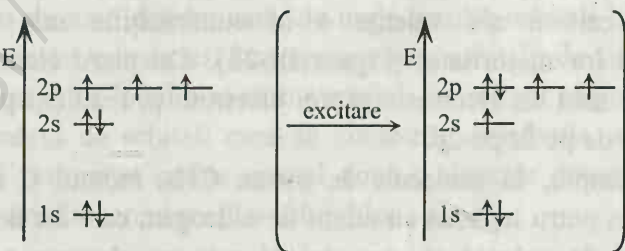


Figura III-23 Diagrama orbitalilor atomici pentru atomul de azot

Desigur, pentru atomi cu mai multe pături, descrierea devine mai complicată și trebuie să se țină seama că metoda folosită pentru determinarea valenței atomilor este doar o metodă aproximativă. Folosind raționamentul de mai sus, se pot explica relativ simplu valențele atomilor aflați în blocul subpăturilor s și cel al subpăturilor p din tabelul periodic.

Pentru ceilalți atomi din prima serie, rezultă că atomul de oxigen ${}_8\text{O}$ are valența 2, atomul de fluor ${}_9\text{F}$ are valența 1, iar atomul de neon ${}_{10}\text{Ne}$ are valența 0. Este ușor de înțeles acum de ce atomii aflați în tabelul periodic pe aceleași coloane au aceeași valență.

Exemplele prezentate arată că metoda perechilor de electroni poate fi folosită pentru a determina valența elementelor chimice, însă trebuie avut în vedere că stările de valență ale atomilor izolați nu corespund întotdeauna cu stările de valență ale atomilor legați în moleculă. De multe ori, acestea corespund stărilor excitate ale atomilor, deoarece bilanțul energetic între energia degajată la formarea moleculei și energia necesară excitării este favorabil creșterii valenței. Mai mult, același atom poate avea valență diferită în funcție de combinația chimică pe care o formează. *Valența atomilor în combinații chimice se determină pe cale experimentală și poate fi explicată folosind diferite modele, dintre care cel mai utilizat se bazează, într-adevăr, pe metoda legăturilor de valență.*

III-5-2 Hibridizarea

Stările de valență ale unor atomi în combinații chimice corespund unor așa-numite *stări hibride*, care rezultă prin transformarea orbitalilor de valență. Cel mai cunoscut exemplu este atomul de carbon, care prezintă mai multe tipuri de hibridizare în diversele sale combinații chimice. Atomul de carbon are valența 4 în combinațiile sale chimice (în covârșitoarea lor majoritate) (Figura III-22). Cei patru electroni cu spin necompensat sunt un electron s și trei electroni p, rezultați prin excitarea unui electron de pe 2s pe 2p.

De exemplu, în molecula de metan CH_4 , atomul C își saturează valența 4 prin patru legături cu atomi de hidrogen, care au fiecare valența 1. Electronul de valență al atomului H este un electron s, ceea ce ar însemna că în molecula CH_4 se formează o legătură s-s și trei legături s-p,

iar atunci una dintre legături ar avea energia diferită de a celorlalte trei, deoarece densitatea de probabilitate are distribuție diferită pentru orbitalii s și p. Determinările experimentale arată însă că toate cele patru legături din molecula CH_4 sunt *echivalente*, adică au aceeași energie. Aceasta se datorează faptului că electronii de valență ai atomului de carbon, la formarea moleculei, nu se găsesc în stări s și p, ci în stări hibride, rezultate prin combinarea orbitalilor s și p. Prin *hibridizare*, la formarea moleculei CH_4 , atomul de carbon își combină cei patru orbitali de valență, un orbital s și trei orbitali p, cu formarea a patru orbitali hibridi echivalenți, de tip sp^3 . Cele patru legături C-H din molecula CH_4 sunt legături echivalente sp^3 -s.

Numărul orbitalilor hibridi este egal cu numărul orbitalilor inițiali, iar energia orbitalilor hibridi are o valoare intermediară între valorile energiei orbitalilor inițiali.

Hibridizarea sp^3 a atomului de carbon este ilustrată pe diagrama energetică a orbitalilor de valență (Figura III-24). Cei patru electroni de valență ocupă fiecare câte unul din orbitalii hibridi sp^3 , de energie egală. Orbitalii sp^3 sunt intermediari în energie între orbitalii s și p.

Orbitalii hibridi formați din orbitali s și p au o distribuție a densității de probabilitate care permite o suprapunere mai puternică cu orbitalii de valență ai altor atomi și permit astfel scăderea accentuată a energiei la formarea moleculei.

Densitatea de probabilitate a orbitalilor hibridi rezultă printr-un formalism matematic în care se construiesc funcții de undă hibride, prin combinații liniare ale funcțiilor de undă ale orbitalilor s și p. Distribuția spațială a orbitalilor hibridi poate fi înțeleasă însă intuitiv prin reprezentarea din Figura III-25, care ilustrează, în general, combinarea orbitalilor de tip s, cu simetrie sferică, și p, cu cei doi lobi simetrici extinși spațial după o direcție determinată, de unde rezultă orbitali hibridi cu doi lobi, însă pronunțat asimetrici. Suprapunerea cu orbitalii de valență ai altui atom se realizează pe lobul mai extins spațial. De reținut că pe figură nu se specifică numărul de orbitali care se combină, distribuția resultantă, cu unul din lobi pronunțat extins spațial după o direcție determinată, fiind caracteristică oricărei combinații a orbitalilor s și p.

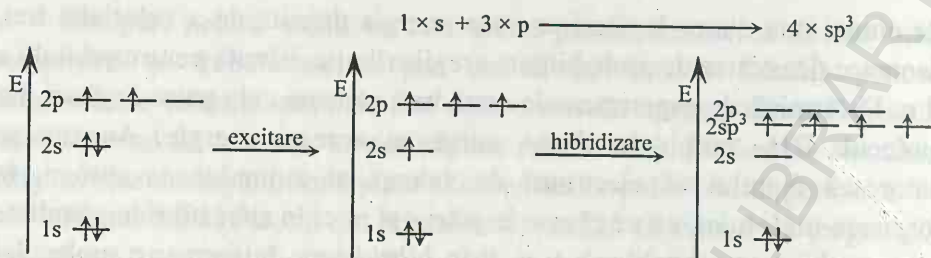


Figura III-24 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^3 a atomului de carbon

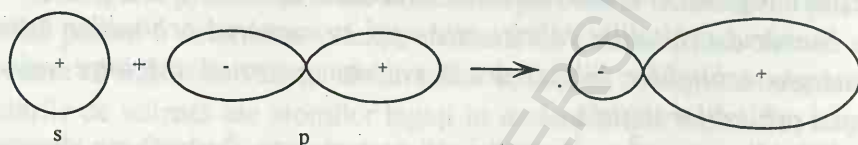


Figura III-25 Reprezentare generală a densității de probabilitate a orbitalilor hibridi rezultați din stări s și p

Cei patru orbitali hibridi sp^3 ai atomului de carbon au o orientare spațială care să „optimizeze” scăderea energiei la realizarea celor patru legături chimice (regula exactă care stabilește orientarea spațială a orbitalilor de valență ai unui atom într-o moleculă va fi enunțată în paragraful III-5-5). Pentru aceasta, cei patru orbitali se dispun astfel încât unghiurile dintre oricare dintre ei să fie egale, ceea ce corespunde direcțiilor date de vârfurile unui tetraedru regulat (Figura III-26). Centrul atomului de carbon se află în centrul tetraedrului, iar unghiul dintre direcțiile de extindere spațială a orbitalilor sp^3 este $109,5^\circ$. Pe figură sunt reprezentați numai lobi extinși spațial, adică cei pe care se realizează legătura.

Structura spațială a moleculelor se datorează particularităților de simetrie ale orbitalilor de valență, așa cum se va discuta într-un alt paragraf. Astfel, structura moleculei CH_4 , rezultată prin hibridizarea sp^3 a atomului de carbon, este cea a unui tetraedru regulat, cu patru legături C-H de lungime egală ($1,1 \text{ \AA}$) și unghiul dintre legături $109,5^\circ$ (Figura III-27). Energia de legătură a celor patru legături echivalente C-H este 483 KJ/mol .

În molecula de etan C_2H_6 orbitalii de valență ai carbonului sunt tot orbitali hibridi sp^3 (Figura III-28).

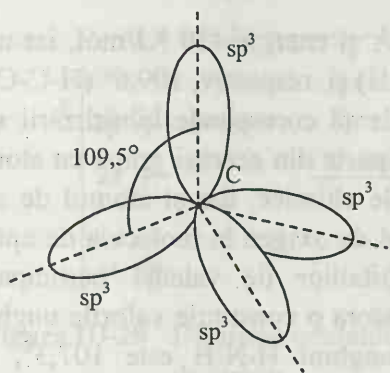


Figura III-26 Distribuția spațială a orbitalilor hibridi sp^3

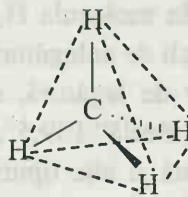
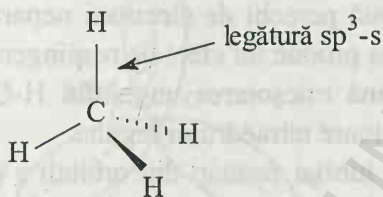


Figura III-27 Structura spațială a moleculei CH_4

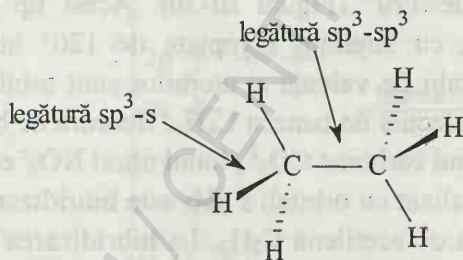


Figura III-28 Structura spațială a moleculei C_2H_6

De această dată, lungimile legăturilor și energia de legătură C-C și, respectiv, C-H sunt diferite, însă unghiurile dintre legături sunt practic egale, foarte apropiate de cele din molecula CH_4 . În molecula C_2H_6 există 1 legătură C-C sp^3-sp^3 , de lungime 1,1 Å și energie 376 KJ/mol, și 6

legături C-H sp^3 -s, de lungime 1,54 Å și energie 420 KJ/mol, iar unghiul dintre două legături este 109.5° (H-C-H) și, respectiv, 109.6° (H-C-C).

Există și alți atomi a căror valență corespunde hibridizării sp^3 , de exemplu, atomul de siliciu, care face parte din aceeași grupă cu atomul de carbon, în unele din combinațiile sale chimice, dar și atomul de azot în molecula de amoniac NH_3 sau atomul de oxigen în molecula de apă H_2O . O indicație importantă asupra orbitalilor de valență participanți la legăturile chimice și hibridizarea acestora o constituie valorile unghiurilor dintre legături. În molecula NH_3 unghiul H-N-H este $107,3^\circ$, iar în molecula H_2O unghiul H-O-H este $104,5^\circ$, indicând hibridizarea sp^3 . Descrierea valenței atomilor și a structurii moleculei în astfel de combinații trebuie să ia în considerare și efectul electronilor neparticipanți. De exemplu în molecula H_2O există două perechi de electroni neparticipanți (doi orbitali de nelegătură), iar aceștia produc un efect de respingere asupra orbitalilor de legătură, care determină micșorarea unghiului H-O-H sub valoarea „ideală” $109,5^\circ$, corespunzătoare tetraedrului regulat.

Există și alte tipuri de orbitali hibridi formați din orbitali s și p. De exemplu, valența atomului de carbon în molecula de etilenă C_2H_4 corespunde hibridizării sp^2 . La hibridizarea sp^2 , carbonul transformă un orbital s și doi orbitali p în trei orbitali hibridi sp^2 , lăsând un orbital p nehibridizat (Figura III-29). Cei trei orbitali sp^2 se găsesc în același plan, formând unghiuri egale între ei, de 120° (Figura III-30). Acest tip de hibridizare explică structura plană, cu unghiuri apropiate de 120° între legături, a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibridi sp^2 , cum este C_2H_4 , dar și molecula de benzen C_6H_6 , fluorură de bor BF_3 , dioxid de sulf SO_2 , ozon O_3 , ionul carbonat CO_3^{2-} , ionul nitrat NO_3^- etc.

Al treilea tip de hibridizare realizat cu orbitali s și p este hibridizarea sp, un exemplu tipic fiind molecula de acetilenă C_2H_2 . La hibridizarea sp carbonul combină un orbital s și un orbital p cu formarea a doi orbitali hibridi sp, lăsând doi orbitali p nehibridizați (Figura III-31). Cei doi orbitali sp se aliniază, formând un unghi de 180° (Figura III-32). Acest tip de hibridizare explică structura liniară a moleculelor în care orbitalii de valență ai atomilor sunt orbitali hibridi sp, cum este C_2H_2 , dar și molecula de clorură de beriliu $BeCl_2$, clorură de mercur $HgCl_2$, acid cianhidric HCN , dioxid de carbon CO_2 etc.

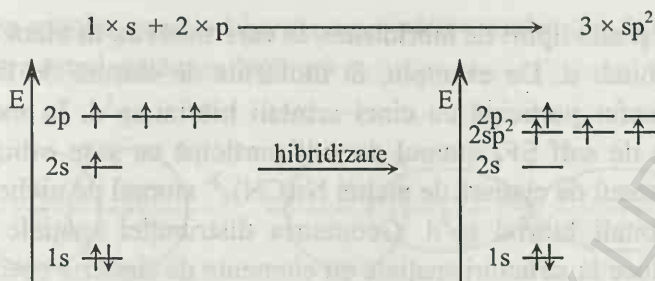


Figura III-29 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^2 a atomului de carbon

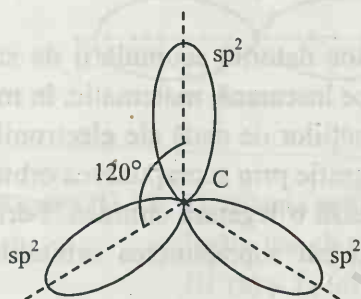


Figura III-30 Distribuția spațială a orbitalilor hibridi sp^2

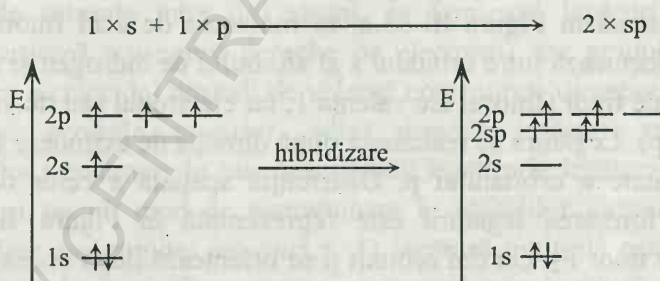


Figura III-31 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp a atomului de carbon

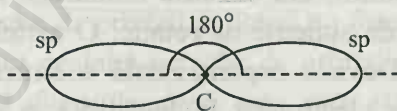


Figura III-32 Distribuția spațială a orbitalilor hibridi sp

Există și alte tipuri de hibridizare, în care intervin, în afară de orbitali s și p, și orbitali d. De exemplu, în molecula de clorură de fosfor PCl_5 atomul de fosfor participă cu cinci orbitali hibridi sp^3d , în molecula de hexafluorură de sulf SF_6 atomul de sulf participă cu șase orbitali hibridi sp^3d^2 , iar în ionul de cianură de nichel $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ atomul de nichel participă cu patru orbitali hibridi sp^2d . Geometria distribuției spațiale a acestor orbitali conduce la structuri spațiale cu elemente de simetrie specifice (a se vedea paragraful III-5-5).

III-5-3 Legături σ și π . Legături multiple

Formarea legăturilor chimice are loc datorită acumulării de sarcină negativă în regiunile dintre nuclee, ceea ce înseamnă, matematic, în metoda perechilor de electroni, suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor de valență. Acest lucru poate fi reprezentat grafic prin suprapunerea orbitalilor de valență ai celor doi atomi care formează o legătură chimică. Formarea legăturii este cu atât mai probabilă, cu cât suprapunerea orbitalilor de valență este mai mare.

De exemplu, formarea legăturii chimice între cei doi atomi de hidrogen în molecula H_2 , prin suprapunerea celor doi orbitali de valență s, este reprezentată în Figura III-33.a. În molecula de acid fluorhidric HF, legătura se formează între orbitalul s al atomului de hidrogen și orbitalul p al atomului de fluor (fluorul are valența 1, iar electronul său de valență este un electron p). Legătura se realizează după direcția de extindere a densității de probabilitate a orbitalului p. Distribuția spațială a celor doi orbitali atomici la formarea legăturii este reprezentată în Figura III-33.b. În molecula de fluor F_2 , cei doi orbitali p se orientează după aceeași direcție, astfel încât să realizeze gradul maxim de suprapunere, ca în Figura III-33.c.

Pentru toate aceste exemple, legătura se formează după direcția axei care unește centrele celor doi atomi, iar densitatea de probabilitate electronică rezultantă, la formarea legăturii, are simetrie cilindrică. Axa care unește centrele atomilor este axă de simetrie de rotație. O astfel de legătură chimică este o *legătură σ* . Dovada experimentală a simetriei cilindrice a densității de probabilitate electronică în legăturile σ este

posibilitatea rotației, practic libere, a unei părți a moleculei față de cealaltă parte, cu care este legată prin legătură σ .

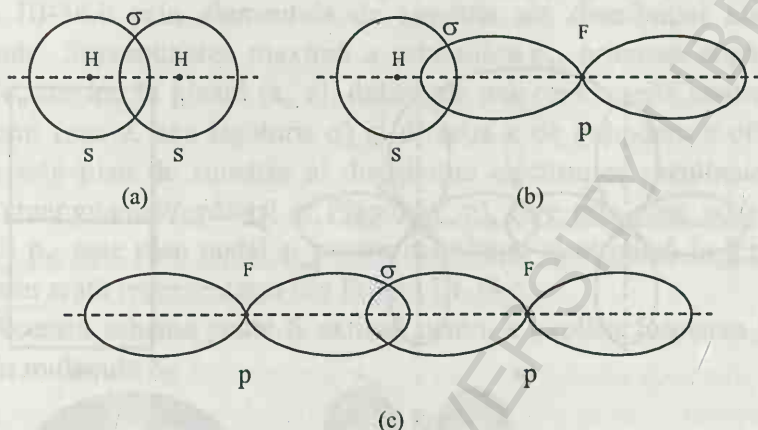


Figura III-33 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice între doi atomi în moleculele H_2 (a), HF (b) și F_2 (c)

Legăturile chimice în toate combinațiile saturate sunt legături σ . În combinațiile saturate între doi atomi, se formează legături simple (la legătură participă o singură pereche de electroni), iar gradul maxim de suprapunere a celor doi orbitali de valență corespunde direcției date de axa care unește centrele atomilor, adică direcția legăturii σ . În cazul combinațiilor nesaturate, în care atomii sunt legați prin legături multiple, se realizează și un alt mod de suprapunere a orbitalilor atomici de tip p, corespunzător așa-numitei *legături π* . O legătură multiplă este constituită din mai multe legături, dintre care una singură este legătură σ , iar restul sunt legături π .

Poate fi luată ca exemplu molecula O_2 , în care cei doi atomi de oxigen formează o legătură dublă, prin două perechi de orbitali p. O pereche de orbitali p, notați p_z , formează o legătură σ . Se demonstrează că pentru cealaltă pereche de orbitali, suprapunerea maximă are loc atunci când direcțiile după care este extinsă densitatea de probabilitate sunt paralele și orientate perpendicular față de direcția legăturii σ , ca în

reprezentarea din Figura III-34.a, pe care este figurat ca reper de orientare și un sistem de referință ortogonal drept. Legătura formată astfel între orbitalii p, notați în figură p_x , este o legătură π .

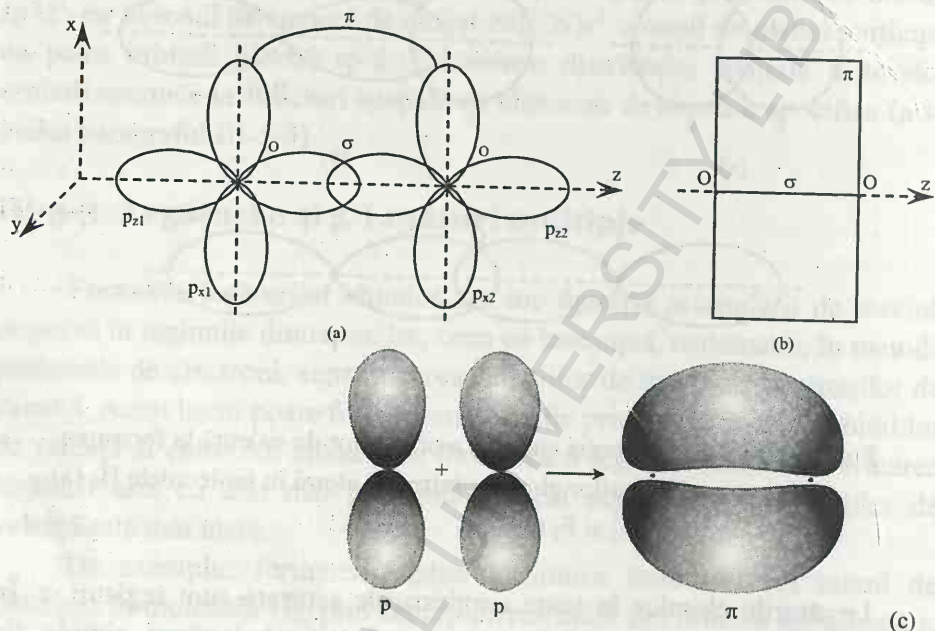


Figura III-34 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii duble în molecula O_2 (a), elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura dublă (b) și distribuția electronică în legătura π (c)

De notat că, aparent, în reprezentarea făcută, cele două distribuții nu se suprapun, însă trebuie reamintită aici convenția de reprezentare pentru distribuția unghiulară a densității de probabilitate și semnificația sa, studiate în prima parte a acestei discipline.

Legătura dublă în molecula O_2 se realizează printr-o legătură σ și o legătură π



Gradul de suprapunere a orbitalilor în legătura π este mai mic decât în legătura σ , de aceea, legătura π este mai slabă decât legătura σ formată între aceeași atomi. Legătura dublă din molecula O_2 este reprezentată în Figura III-34.b prin elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante. Suprapunerea maximă a orbitalilor p_x , orientați după direcții paralele, are loc în planul (x, z) , definit de axa care unește centrele celor doi atomi (axa z , axa legăturii σ) și direcția x de extindere a orbitalilor. Acesta este plan de simetrie al distribuției electronice rezultante și este numit chiar *planul legăturii π* . Planul (y, z) , care este plan nodal pentru orbitalii p_x , este plan nodal și pentru distribuția electronică în legătura π , după cum arată reprezentarea din Figura III-34.c.

Această schemă poate fi extinsă pentru a explica formarea legăturii triple în molecula N_2



în care cele trei perechi de orbitali p formează o legătură σ și două legături π (Figura III-35.a), având ca elemente de simetrie ale distribuției electronice rezultante axa definită de direcția legăturii σ și cele două plane reciproc perpendiculare ale legăturilor π , orientate ca în Figura III-35.b.

Descrierea făcută pentru O_2 și N_2 poate fi folosită și pentru alte molecule în care se formează legături multiple.

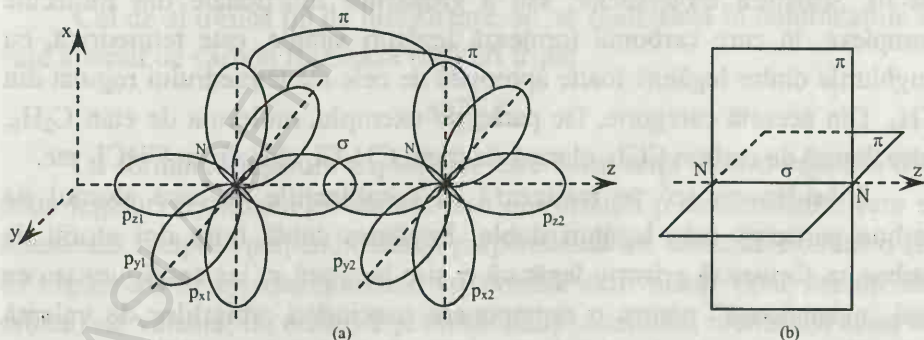


Figura III-35 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii triple în molecula N_2 (a) și elementele de simetrie ale distribuției electronice rezultante în legătura triplă (b)

III-5-4 Legături carbon-carbon

Moleculele organice există într-o mare varietate de forme și dimensiuni. Structura acestor molecule se datorează, în principal, legăturilor chimice pe care le formează atomul de carbon, care constituie baza compuşilor organici. Carbonul poate fi considerat unul dintre cei mai „ingenioși” atomi, cu un număr impresionant de compuși chimici, fiind un exemplu de comportament complex al atomilor la formarea structurilor moleculare stabile.

Atomul de carbon are valența 4 în majoritatea combinațiilor sale chimice și poate forma legături simple (C-C), duble (C=C), triple (C≡C), dar și de tip intermediar, participând la diferitele sale legături chimice cu orbitali de valență hibridi, rezultați prin hibridizare sp^3 , sp^2 sau sp .

Carbonul participă în combinațiile sale saturate cu orbitali hibridi sp^3 . În acest caz, atomul de carbon formează patru legături simple, de tip σ , cu alți patru atomi. Configurația cu patru orbitali hibridi sp^3 , având distribuția din Figura III-26, asigură suprapunerea maximă cu orbitalii de valență ai celorlalți atomi din combinație și permite scăderea accentuată a energiei la formarea celor patru legături chimice. Reluând exemplul tipic al moleculei de metan CH_4 , suprapunerea orbitalilor de valență ai atomului de carbon cu orbitalii de valență ai atomului de hidrogen poate fi reprezentată ca în Figura III-36. Structura moleculelor, sau a grupărilor funcționale din molecule complexe, în care carbonul formează legături simple, este tetraedrică, cu unghiurile dintre legături foarte apropiate de cele ale tetraedrului regulat din CH_4 . Din această categorie, fac parte, de exemplu, molecula de etan C_2H_6 , tetraclorură de carbon CCl_4 , clorură de metil CH_3Cl , cloroform $CHCl_3$ etc.

Hibridizarea sp^2 se realizează în combinațiile în care atomul de carbon participă prin legături duble. Legătura dublă între doi atomi de carbon se formează printr-o legătură σ și o legătură π , iar configurația cea mai „avantajoasă” pentru o suprapunere maximă a orbitalilor de valență necesită ca o pereche de orbitali atomici p să rămână disponibili pentru a se orienta perpendicular față de direcția legăturii σ și a forma legătura π . Astfel, la formarea legăturii duble, atomul de carbon lasă un orbital p nehibridizat și transformă în orbitali echivalenți doar ceilalți trei orbitali de valență, un orbital s și doi orbitali p. Cei trei orbitali hibridi sp^2 au

distribuția din Figura III-30, ceea ce conduce la structura trigonală plană, cu unghiuri dintre legături de aproximativ 120° , a moleculelor sau a grupărilor funcționale în care atomul de carbon formează legătură dublă



cum sunt molecula de etilenă C_2H_4 , dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$, aldehydă formică H_2CO etc. Figura III-37 prezintă ca exemplu orientarea legăturilor în molecula C_2H_4 , în care unghiul $H-C-H$ este 117° .

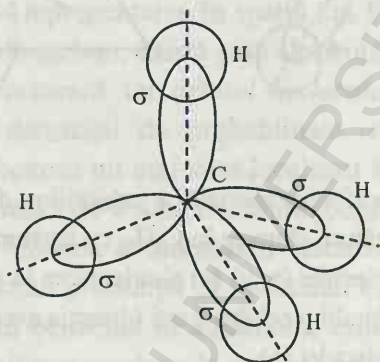
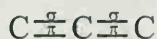


Figura III-36 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în molecula CH_4

Cel de al treilea tip de hibridizare, sp , se realizează în combinațiile în care atomul de carbon formează legături triple



La formarea legăturii triple, care este constituită dintr-o legătură σ și două legături π , atomul de carbon lasă doi orbitali p nehibridizați, care se orientează reciproc perpendicular și perpendicular pe direcția legăturii σ (ca în Figura III-35.a), transformând în orbitali echivalenți doar ceilalți doi orbitali de valență, un orbital s și un orbital p . Carbonul realizează acest tip de hibridizare și la formarea a două legături duble cu alți doi atomi de carbon



Cei doi orbitali hibridizați sp au distribuția din Figura III-32, ceea ce conduce la structura liniară a unor molecule, precum cea de acetilenă C_2H_2 ,

acid cianhidric HCN, dioxid de carbon CO_2 etc. Figura III-38 prezintă ca exemplu orientarea legăturilor în molecula C_2H_2 .

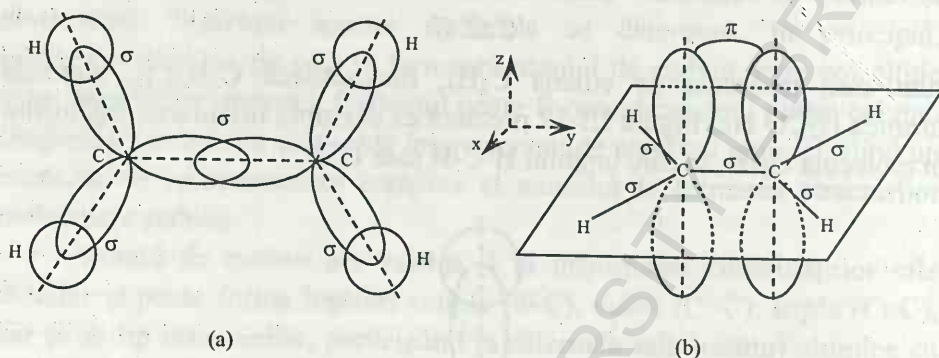


Figura III-37 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturii chimice în C_2H_6 , cu legăturile σ în planul moleculei (x, y) (a) și orientarea în spațiu a legăturii π între orbitalii p nehibridizați (direcția axei z) față de planul moleculei (b)

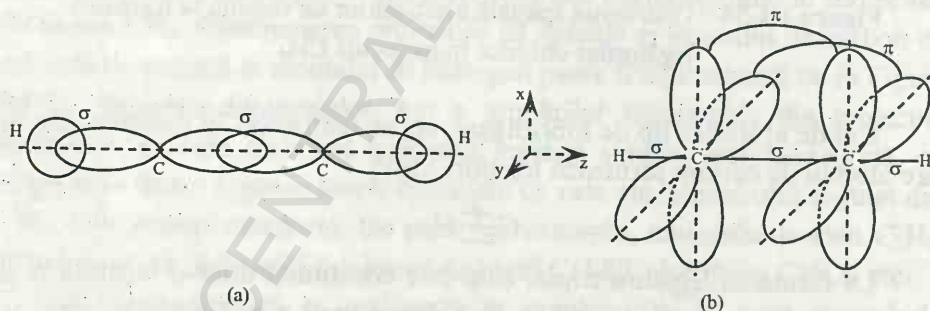


Figura III-38 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în C_2H_2 , cu legăturile σ și structura liniară a moleculei (a) și orientarea în spațiu a legăturilor π între orbitalii p nehibridizați față de axa moleculei (b)

În afară de cele trei tipuri de legături descrise, corespunzătoare celor trei tipuri de hibridizare, atomul de carbon poate realiza și legături de tip intermediar.

O formă particulară de legătură chimică se întâlnește în molecula de benzen C_6H_6 . În această moleculă, fiecare atom de carbon se leagă cu alți doi atomi de carbon și un atom de hidrogen, formând legăturile prin orbitali hibridi sp^2 , ca în molecula C_2H_4 . Orbitalii hibridi participă la formarea de legături σ în același plan, ceea ce explică structura plană cu simetrie hexagonală a moleculei, cu unghiuri de 120° între oricare două legături (Figura III-39.a). Pentru fiecare atom de carbon, rămâne câte un orbital p nehibridizat, să îl notăm p_z , orientat după o axă perpendiculară pe planul moleculei, ca în reprezentarea în spațiu din Figura III-39.b. În total, pentru cei șase atomi de carbon, există șase electroni p_z . Cei șase orbitali p_z din molecula C_6H_6 formează un *orbital molecular π nelocalizat*, cu o distribuție inelară a densității de probabilitate, care cuprinde întreaga moleculă. Cei șase electroni nu mai sunt localizați fiecare pe câte un atom de carbon, ci se deplasează de-a lungul inelului benzenic, realizând legături chimice „mobile”. O dovadă a mobilității electronilor din orbitalul π o constituie diamagnetismul pronunțat al moleculei C_6H_6 . Cei șase electroni π , care aparțin inelului benzenic în ansamblu, sunt *electroni nelocalizați*. Delocalizarea electronilor π conduce la o foarte bună stabilitate a structurii chimice și poate fi întâlnită și în alte molecule, în general, cele în care există alternanță de legături simple și duble, cum sunt molecula de ozon O_3 , ionul carbonat CO_3^{2-} etc.

Fiecărei legături carbon-carbon îi revine câte un electron π , care adăugat perechii de electroni care formează legătura σ între doi atomi de carbon învecinați, înseamnă că o legătură carbon-carbon în molecula C_6H_6 se formează cu trei electroni. Acestea sunt legături intermediare între cele simple (doi electroni) și cele duble (patru electroni). Datele experimentale arată că cele șase legături carbon-carbon sunt echivalente și au într-adevăr o energie și o lungime intermediare între cele ale legăturilor simple și ale legăturilor duble.

Pentru reprezentarea moleculei C_6H_6 se folosesc diferite scheme de valență în care se alternează legături simple cu legături duble, însă schema corectă este următoarea



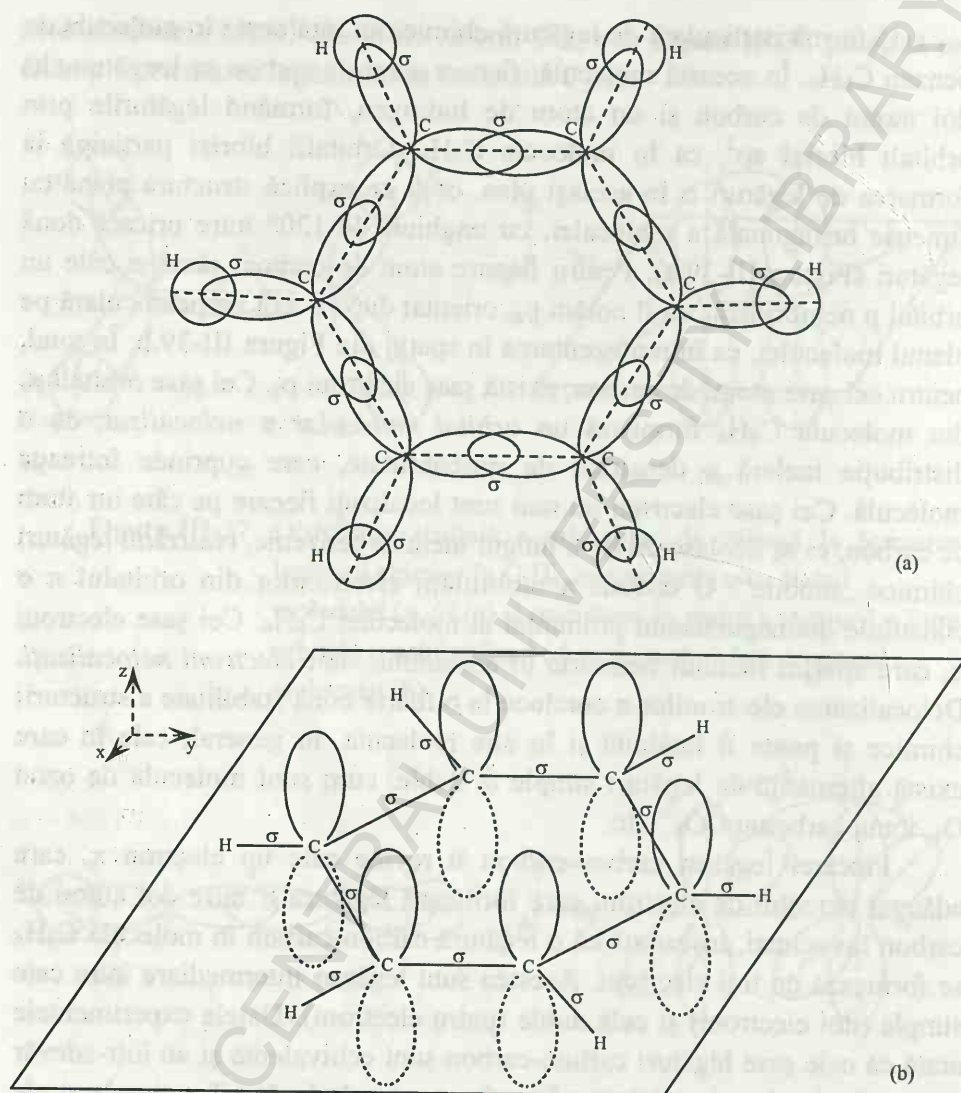


Figura III-39 Distribuția spațială a orbitalilor de valență la formarea legăturilor chimice în C_6H_6 , cu legăturile σ în planul moleculei (x, y) (a) și orientarea în spațiu a orbitalilor p nehibridizați (direcția axei z) față de planul moleculei (b)

Diversitatea și complexitatea combinațiilor chimice ale atomului de carbon poate fi ilustrată prin numeroase alte exemple.

III-5-5 Valența dirijată și structura spațială a moleculelor

Aranjamentul spațial (tridimensional) al atomilor în molecule este cunoscut sub numele de *structură spațială a moleculei*. De notat că alte denumiri frecvent folosite în literatura de specialitate sunt configurația geometrică sau și, mai simplu, geometria moleculei. Este vorba mai exact de *aranjamentul spațial al nucleelor* din moleculă.

Structura spațială a moleculelor este legată de orientarea în spațiu a legăturilor chimice între atomi, iar metoda legăturilor de valență poate fi utilizată pentru a explica geometria moleculelor simple, dar poate fi extinsă cu precizie satisfăcătoare și pentru molecule complexe. Metoda legăturilor de valență consideră că legăturile chimice se realizează prin perechi de electroni (orbitali atomici de valență), iar formarea legăturii chimice între doi atomi este cu atât mai probabilă, cu cât suprapunerea orbitalilor atomici este mai mare. Gradul de suprapunere depinde de simetria orbitalilor participanți la legătură.

În cazul orbitalilor s, densitatea de probabilitate are simetrie sferică („norul electronic” se distribuie cu egală probabilitate după toate direcțiile din spațiu), iar suprapunerea orbitalilor depinde numai de distanța de separație între nucleele atomilor participanți la legătură. În schimb, gradul de suprapunere al orbitalilor p depinde de distanța de separație între nucleee, dar și de direcție, deoarece densitatea de probabilitate în stările p este maximă pentru o direcție determinată în spațiu. Orbitalii p selectează astfel o direcție privilegiată în spațiu, pentru care este asigurată suprapunerea maximă cu alți orbitali. Legătura se formează după această direcție, pentru care se asigură energia minimă a sistemului. Diferitele tipuri de orbitali hibridi, rezultați din combinarea orbitalilor s și p, sau s, p și d (a se vedea paragraful III-5-2), selectează, de asemenea, direcții preferențiale în spațiu pentru formarea legăturilor chimice.

Particularitățile de simetrie ale distribuției spațiale a orbitalilor atomici explică orientarea legăturilor de valență, sau așa-numita valență dirijată, care determină structura spațială a moleculelor. Parametrii de bază care definesc structura spațială a moleculei sunt *lungimea legăturilor* (distanțele între centrele atomilor participanți la legătură, sau distanțele

internucleare) și unghiurile de valență (unghiurile formate în moleculă de direcțiile axelor care leagă centrele atomilor participanți la legătură).

Geometria moleculelor depinde de numărul perechilor de electroni de legătură (orbitalii de valență), dar și de numărul perechilor de electroni neparticipanți la legătură. Aceștia din urmă, deși nu contribuie la formarea legăturii chimice, au un rol important din punct de vedere structural și conduc la împărțirea moleculelor în două categorii.

A Grupul 1: Molecule care nu au perechi de electroni neparticipanți, pentru care geometria moleculei este identică cu geometria definită de distribuția spațială a orbitalilor de valență (adică perechile de electroni de legătură).

B Grupul 2: Molecule care au una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți, pentru care stabilirea geometriei se face în două etape. În prima etapă, se stabilește distribuția spațială a orbitalilor de valență, după care în cea de a doua, se ia în considerare efectul distribuției spațiale a electronilor neparticipanți asupra geometriei orbitalilor de valență. Prezența electronilor neparticipanți conduce la respingeri electrostatice ale fiecărei perechi de electroni neparticipanți cu alte perechi de electroni neparticipanți, precum și cu perechile de electroni de legătură (orbitalii de valență), având ca rezultat modificarea unghiurilor de valență.

Regula generală, care rezultă din studiul structurii moleculelor, este că perechile de electroni $\uparrow\downarrow$ dintr-o moleculă realizează un aranjament spațial în care, pe o suprafață sferică ipotetică, să fie cât mai depărtate unele de altele. Regula, valabilă atât pentru perechile de electroni formate prin legături între doi atomi, cât și pentru perechile de electroni neparticipanți, este enunțată chiar în denumirea metodei utilizate pentru stabilirea structurii moleculelor, care are la bază metoda legăturilor de valență, cunoscută sub acronimul VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

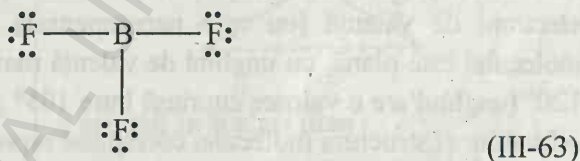
Există cinci tipuri principale de geometrie a distribuției spațiale a orbitalilor de valență, de unde rezultă treisprezece tipuri de structură spațială a moleculelor. Aceste tipuri stau la baza clasificării moleculelor în grupuri de simetrie. Cele cinci tipuri de geometrie de bază, care sunt corelate cu numărul perechilor de electroni de legătură, sunt prezentate în Tabelul III-3. Cele treisprezece tipuri de structură spațială a moleculelor, asociate celor cinci tipuri de geometrie de bază din Tabelul III-3, sunt

prezentate cu exemple în Tabelul III-4, unde sunt specificate și tipurile de hibridizare asociate geometriilor de bază.

Structura spațială a moleculelor poate fi explicată și cu ajutorul așa-numitelor *diagrame Lewis*, studiate în chimie. Diagramele Lewis sunt un model de reprezentare a structurii electronice a moleculelor, cu specificarea perechilor de electroni de valență și electroni neparticipanți ai atomilor componenți. Astfel de diagrame se pot scrie, de obicei, pentru atomii din blocurile s și p ale tabelului periodic.

În diagramele Lewis, atomii sunt notați prin simbolurile lor chimice. Fiecărei legături chimice între doi atomi, marcate printr-o linie care unește atomii, îi corespunde o pereche de electroni de valență, iar electronii neparticipanți ai fiecărui atom sunt reprezentați prin puncte care se găsesc în afara legăturilor. Electronii de valență fiind „puși în comun” de către cei doi atomi, fac parte din structura electronică a ambilor atomi.

Pot fi reluate aici două exemple din Tabelul III-4 pentru care geometria de bază este trigonală plană. Diagrama Lewis pentru molecula BF_3 este



Atomul de bor ${}_5\text{B}$ are trei orbitali de valență, cu care formează trei legături simple cu atomi de fluor și nu are electroni neparticipanți. La formarea moleculei, cei trei orbitali de valență se combină cu formarea a trei orbitali hibridi sp^2 . Molecula face parte din Grupul 1, având o structură plană, cu unghiuri egale între legături, așa cum prevede distribuția spațială a orbitalilor hibridi sp^2 .

În schimb, diagrama Lewis a moleculei SO_2



arată că atomul de sulf ${}_{16}\text{S}$ are patru orbitali de valență, cu care formează două legături duble cu atomi de oxigen și o pereche de electroni neparticipanți, care modifică unghiurile de valență. Starea de valență a

atomului corespunde tot hibridizării sp^2 și este reprezentată pe diagrama din Figura III-42 (pe care sunt figurați numai orbitalii corespunzători pătării $n = 3$).

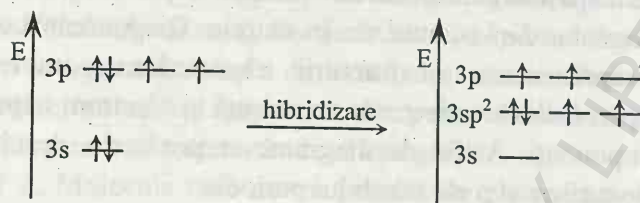


Figura III-40 Diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea sp^2 a atomului de sulf

Atomul lasă doi electroni p nehibridizați pentru a forma legăturile π din cele două legături duble. Ceilalți patru electroni ocupă cei trei orbitali hibridi sp^2 . Unul din orbitali este ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți $\uparrow\downarrow$ și din cauza forțelor de respingere electrostatică „ocupă” mai mult spațiu decât ceilalți doi orbitali, care sunt ocupați cu cei doi electroni de valență (cu spin necompensat). Din acest motiv, structura moleculei este plană, cu unghiul de valență mai mic decât valoarea „ideală” 120° (unghiul are o valoare cuprinsă între 105° și 120°). Distribuția spațială a orbitalilor și structura moleculei corespund reprezentărilor din Figura III-43.

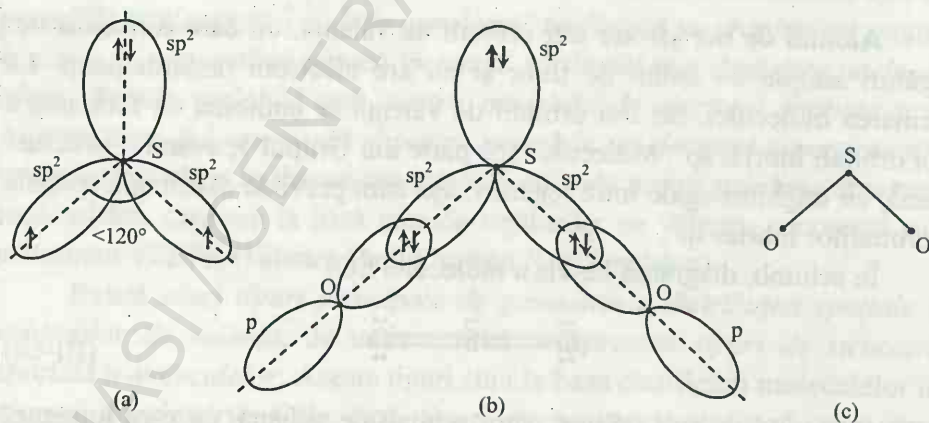
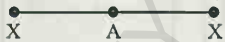
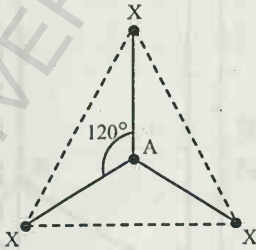
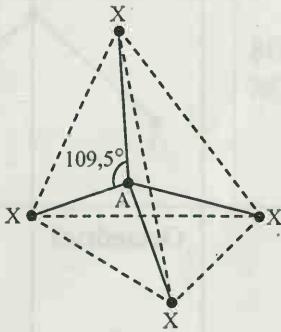
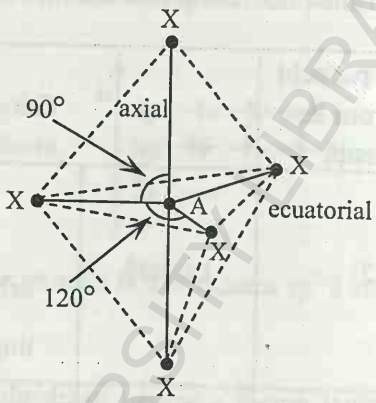
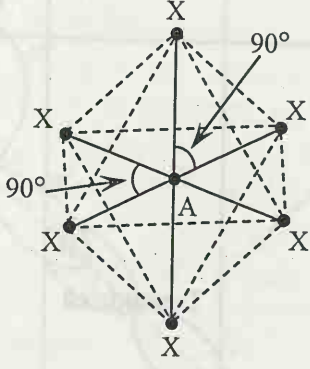


Figura III-41 Distribuția spațială a orbitalilor sp^2 ai atomului de sulf (a), distribuția orbitalilor în planul moleculei la formarea legăturilor σ în SO_2 (b) și structura moleculei SO_2 (c)

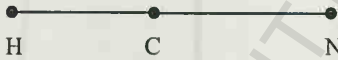
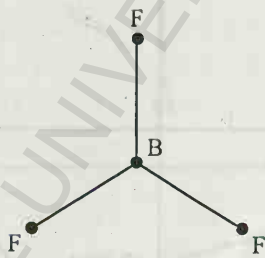
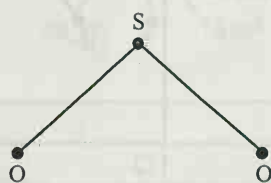
Tabel III-3 Principalele tipuri de geometrie a distribuției spațiale a orbitalilor de valență în molecule

Număr perechi electroni de valență	Geometrie și caracteristici	
2	Liniară	 orbitali aliniați unghi de valență 180°
3	Trigonală plană	 orbitali în același plan unghi de valență 120°
4	Tetraedrică	 orbitali orientați după vârfurile unui tetraedru regulat unghi de valență $109,5^\circ$

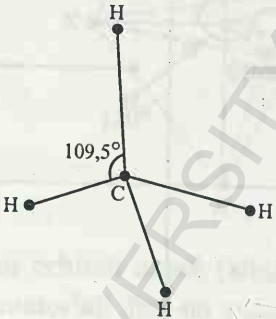
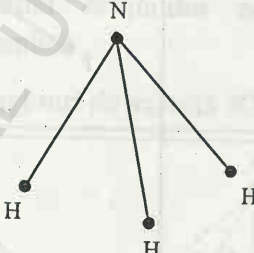
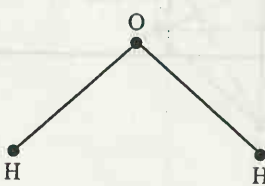
Tabel III-3 (continuare)

5	Bipiramidă trigonală	 doi orbitali axiali (aliniați) și trei orbitali ecuatoriali într-un plan perpendicular pe axa celorlalți doi, care definesc două piramide triunghiulare regulate având planul orbitalilor ecuatoriali ca bază comună unghiuri de valență 90° și 120°
6	Octaedrică	 orbitali orientați după axele unui sistem ortogonal drept, care definesc un octaedru regulat unghi de valență 90°

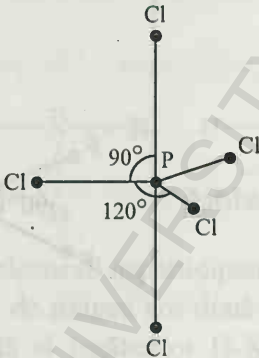
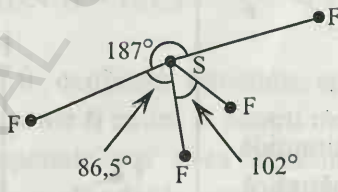
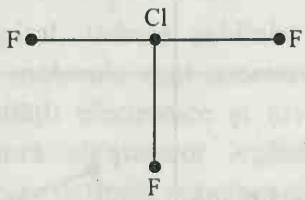
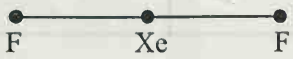
Tabel III-4 Tipuri de structură spațială a moleculelor

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Liniară hibridizare sp	liniară		BeH ₂ , BeCl ₂ , CO ₂ , HCN, C ₂ H ₂
Trigonală plană hibridizare sp^2	trigonală plană		BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
	unghiulară		SO ₂ , O ₃ , NO ₂ ⁻ , PbCl ₂

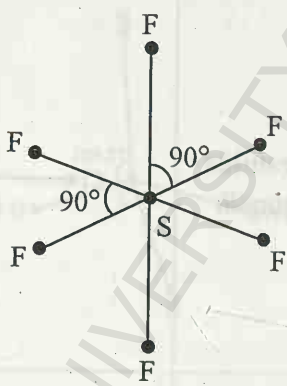
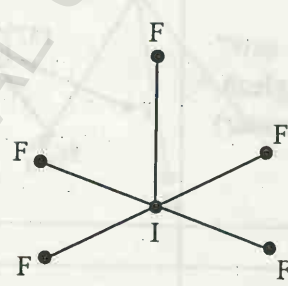
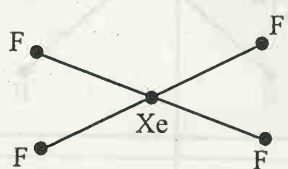
Tabel III-4 (continuare)

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Tetraedrică hibridizare sp^3	tetraedrică		CH_4 , XeO_4 , CCl_4 , SiH_4 , ClO_4^- , NH_4^+
	piramidă trigonală		NH_3 , PF_3 , H_3O^+ , XeO_3 , ClO_3^-
	unghiulară		H_2O , SO_2 , H_2S , SF_2

Tabel III-4 (continuare)

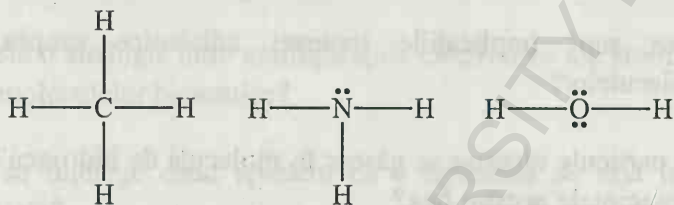
Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
	bipiramidă trigonală		PCl_5 , PF_3Cl_2 , SOF_4 , AsF_5
Bipiramidă trigonală hibridizare sp^3d	„see-saw“ (în engleză = balansoar)		SF_4 , TeCl_4 , IF_4^+ , IO_2F_2^- , XeO_2F_2
	în formă de „T“		ClF_3 , BrF_3
	liniară		XeF_2 , I_3^- , IF_2^-

Tabel III-4 (continuare)

Geometrie de bază	Structură spațială		Exemple
Octaedrică hibridizare sp^3d^2	octaedrică		SF_6 , SF_4Cl_2 , $SF_2Cl_2Br_2$, IOF_5
	piramidă pătratică		IF_5 , TeF_5^- , $XeOF_4$
	pătrată plană		XeF_4 , XeF_2Cl_2 , ICl_4^-

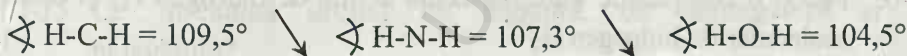
În moleculele din Tabelul III-4 prezentate ca exemple pentru geometria tetraedrică, și anume CH_4 , NH_3 și H_2O , stările de valență ale atomilor C, N și, respectiv, O corespund aceleiași tip de hibridizare, sp^3 , iar structura moleculelor și unghiurile de valență demonstrează efectul repulsiv al electronilor neparticipanți.

Diagramele Lewis



(III-65)

arată că atomul de carbon nu are electroni neparticipanți, în timp ce atomul de azot are o pereche, iar atomul de oxigen are două perechi de electroni neparticipanți. Unghiul de valență al legăturilor H-X-H evoluează de la valoarea „ideală” în CH_4 , către valori mai mici



În același mod, poate fi explicată structura spațială a oricărei molecule simple. Acest model poate fi extins și pentru molecule complexe, în care diferite grupări funcționale vor avea structuri de tipul celor enumerate, dar desigur structura moleculei în ansamblu poate deveni foarte complicată.

În încheierea acestui capitol, trebuie subliniat faptul că pentru caracterizarea completă a unei molecule sunt necesare toate elementele descrise, adică distribuția densității electronice și nivelurile de energie electronică, energiile de legătură ale tuturor legăturilor chimice din moleculă, precum și parametrii care definesc structura spațială a moleculei, adică lungimea legăturilor și unghiurile de valență.

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

III-1. Care este condiția de formare a legăturii chimice? În ce condiții sunt stabile combinațiile chimice?

III-2. Ce tipuri de legături chimice cunoașteți?

III-3. Care sunt implicațiile ipotezei adiabatice asupra studiului moleculelor?

III-4. Ce particule identice se găsesc în molecula de hidrogen? Care sunt consecințele acestui fapt?

III-5. Faceți o comparație între atomul de heliu He și molecula neutră de hidrogen H_2 .

III-6. Faceți o comparație între molecula neutră de hidrogen H_2 și ionul molecular de hidrogen H_2^+ .

III-7. Discutați diagrama din Figura III-2. Ce parametri ai moleculei se definesc utilizând o astfel de diagramă? Care este diagrama densității de probabilitate asociate curbilor de energie din Figura III-2 și cum poate aceasta explica formarea legăturii chimice?

III-8. Cum se explică porțiunea repulsivă a curbei care descrie energia totală a unei stări legate într-o moleculă biatomică, în cazul moleculei NaCl? Dar pentru H_2 ?

III-9. Aplicând principiul indiscernabilității particulelor identice și principiul lui Pauli, scrieți expresia funcției de undă totale care descrie o moleculă de hidrogen. Plecând de la această expresie, explicați care este mecanismul de realizare a unei legături chimice stabile.

- III-10. Care dintre moleculele H_2 , D_2 și HD (unde 1_1H este atomul de hidrogen, iar 2_1D atomul de deuteriu, unul din izotopii grei al hidrogenului) are cea mai mare energie de legătură? Dar cea mai mică?
- III-11. Cum depind proprietățile unei molecule de simetria sa?
- III-12. Există o analogie între configurațiile electronice ale atomilor și cele ale moleculelor biatomice?
- III-13. Ce se înțelege când spunem că o moleculă se află într-o stare excitată?
- III-14. Cum poate fi evaluat ordinul legăturii folosind diagrama orbitalilor moleculari?
- III-15. Ce înseamnă orbital de legătură, de antilegătură și de nelegătură?
- III-16. Explicați de ce o legătură covalentă se poate forma numai cu doi electroni.
- III-17. Puteți anticipa dacă legăturile din moleculele H_2O , NH_3 sau CH_4 sunt ionice sau covalente? Poate fi dedus acest lucru printr-un simplu raționament sau sunt necesare determinări experimentale?
- III-18. Care este cel mai electronegativ element? Dar cel mai puțin electronegativ? Justificați.
- III-19. Care dintre așa-numitele gaze inerte ar putea forma cel mai ușor molecule în combinație cu alte elemente chimice? Explicați.
- III-20. Cum explicați existența moleculei XeF_4 în stare legată, deși atomul Xe nu are electroni de valență?

CAPITOLUL III

- III-21. Credeți că molecula H_3 poate fi o structură stabilă? Dar He_2 ? Explicați.
- III-22. Utilizați reprezentarea generală din Figura III-25, pentru a deduce prin ce diferă orbitalii hibridi sp^3 , sp^2 și sp .
- III-23. Credeți că atomii aflați în tabelul periodic în aceleași grupe vor prezenta aceleași tipuri de hibridizare, în combinațiile lor chimice, ca primul element din grupă?
- III-24. De ce nu există, în moleculele stabile formate cu atomi din blocurile s și p ale tabelului periodic, legături de ordin mai mare decât 3?
- III-25. De ce elemente aveți nevoie pentru a „anticipa” structura spațială a unei molecule?
- III-26. Un exemplu tipic de moleculă ionică este $NaCl$, în care formarea legăturii se poate explica clasic, prin interacțiunea electrostatică între ionii Na^+ și Cl^- . Cunoscând că potențialul de ionizare pentru atomul Na este 5,1 eV și afinitatea electronică pentru atomul Cl este 3,8 eV, să se calculeze distanța de separare dintre cei doi ioni care asigură formarea legăturii.
- III-27. Evaluați, cu aproximație, energia de disociere a moleculei $NaCl$, considerând că ionii Na^+ și Cl^- au o distribuție de sarcină cu simetrie sferică, iar distanța de separare internucleară de echilibru în moleculă este 2,4 Å. Comparați valoarea obținută cu cea determinată experimental, menționată în paragraful III-2-3.
- III-28. Determinați energia de disociere a moleculei KCl , cunoscând că energia de ionizare a atomului de potasiu este 4,34 eV, afinitatea electronică a atomului de clor este 3,82 eV, iar distanța de separare internucleară de echilibru în KCl este 2,79 Å.

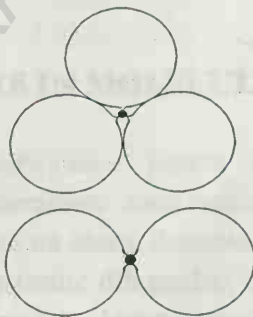
- III-29. Energia de ionizare a atomului de potasiu este 4,3 eV. Energia ionului negativ de brom Br^- este cu 3,5 eV mai mică decât energia atomului neutru. Calculați distanța de separare maximă între ionii K^+ și Br^- pentru care molecula KBr rămâne legată.
- III-30. Faceți reprezentarea vectorială pentru o moleculă biatomică aflată în starea a) $^2\Pi_{3/2}$, b) $^2\Pi_{1/2}$, c) $^3\Delta_2$, d) $^2\Phi_{5/2}$. Descrieți pe scurt semnificația simbolurilor și a mărimilor care intervin.
- III-31. Care sunt tipurile posibile de termeni ai moleculelor biatomice ale căror stări electronice sunt $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ și $^2\Pi$?
- III-32. Determinați tipurile posibile de termeni pentru configurațiile electronice ale unei molecule biatomice care conține (a) doi electroni, unul σ și unul π , (b) doi electroni, π și δ , (c) trei electroni π , (d) trei electroni, σ , π și δ . Pe baza regulilor de selecție $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$, determinați care sunt tranzițiile posibile între niveluri în toate aceste cazuri.
- III-33. Folosiți diagramele orbitalilor moleculari din paragraful III-5-3 pentru a scrie configurațiile electronice ale moleculelor H_2 , Li_2 , N_2 , O_2 , CO . Puteți completa reprezentarea utilizând diagrame ale orbitalilor atomici de tipul celor din paragraful III-6-1, care specifică și orientarea spinilor electronilor. Care este ordinul legăturii în aceste molecule?
- III-34. Reprezentați diagrama orbitalilor moleculari pentru ionul molecular C_2^+ . Care este ordinul legăturii în C_2^+ ?
- III-35. Reprezentați diagramele orbitalilor moleculari pentru moleculele N_2 și F_2 și pentru ionii moleculari N_2^+ și F_2^+ , determinați ordinul legăturii și scrieți configurațiile electronice ale acestora. În care dintre combinații energia de legătură este mai mare: (a) N_2 sau N_2^+ , (b) F_2 sau F_2^+ ?

- III-36. Deduceți, folosind metoda legăturilor de valență, care poate fi valența elementelor chimice din primele două perioade ale tabelului periodic la formarea unor combinații chimice. Această metodă permite o descriere exactă a valenței elementelor chimice?
- III-37. Analizați care este valența atomilor care intră în următoarele combinații chimice și explicați, pentru fiecare caz, cum este obținută acea valență: a) LiF, NaCl; b) BeCl₂, O₂; c) BCl₃, N₂; d) CH₄, C₂H₂, Si(CH₃)₄.
- III-38. Reprezentați diagrama orbitalilor atomici la hibridizarea (a) sp³ a atomului de azot în NH₃, (b) sp³ a atomului de oxigen în H₂O, c) sp² a atomului de bor în BF₃, d) sp a atomului de beriliu în BeCl₂. Cum rezultă structura spațială a acestor molecule din configurația orbitalilor de valență?
- III-39. Discutați formarea moleculelor SiH₄ și CCl₄ în urma hibridizării de tip sp³, reprezentați legăturile chimice din aceste molecule prin suprapunerea orbitalilor de valență și justificați structura spațială a acestora.
- III-40. Discutați formarea moleculelor BCl₃ și C₂H₂Cl₂ în urma hibridizării de tip sp², reprezentați legăturile chimice din aceste molecule prin suprapunerea orbitalilor de valență și justificați structura spațială a acestora.
- III-41. Discutați formarea moleculelor BeF₂ și CO₂ în urma hibridizării de tip sp, reprezentați legăturile chimice din aceste molecule prin suprapunerea orbitalilor de valență și justificați structura spațială a acestora.
- III-42. Evaluați dacă molecula de aldehydă formică H₂C=O este plană și estimați valorile aproximative ale unghiurilor dintre legături și lungimea acestora.

III-43. Alte exemple de structuri moleculare în care există legături multiple sunt radicalul monoxid de azot NO pentru legătura dublă și molecula de acid cianhidric HCN pentru legătura triplă. Reprezentați legăturile chimice din aceste molecule și justificați structura spațială a acestora.

III-44. Faceți un exercițiu de determinare a orientării naturale a volumelor în raport cu un punct central. Pentru aceasta, imaginați-vă că aveți la dispoziție nouă baloane (sau realizați practic!), pe care le umpleți cu aer și le legați împreună, astfel încât să aveți trei seturi de câte două baloane și un set de trei baloane. Acestea vor arăta ca în figura de mai jos. Puteți încerca să le grupați apoi în diferite moduri și să le lăsați să se așeze natural.

Schițați grafic și descrieți care este aranjamentul spațial cel mai stabil (în termeni adecvați, de exemplu linear, trigonal plan etc.) pentru (a) un set de două baloane, (b) un set de trei baloane, (c) două seturi de două baloane legate astfel încât să aveți un set de patru baloane, (d) un set de două baloane și unul de trei, legate împreună încât să aveți un set de cinci baloane, (e) trei seturi de două baloane, care legate împreună formează un set de șase baloane.



III-45. Care este diagrama Lewis și geometria corespunzătoare pentru moleculele (a) BH_2 , (b) BF_3 , (c) CH_4 , (d) PCl_5 , (e) SF_6 , (f) H_2O , (g) BH_2^- , (h) NH_3 , (i) SF_4 , (j) ClF_3 , (k) I_3^- , (l) BrF_5 , (m) XeF_4 , (n) CH_3F . În care cazuri intervin perechile de electroni neparticipanți?

- III-46. Aplicând metoda VSEPR și regula, conform căreia, pentru determinarea structurii spațiale legăturile duble și triple se numără ca o singură pereche de electroni, scrieți structura Lewis și determinați geometria moleculelor (a) dioxid de carbon CO_2 , b) acid cianhidric HCN , c) aldehydă formică H_2CO .

STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ. SPECTRELE MOLECULELOR

Studiul spectrelor moleculelor constituie o etapă importantă pentru înțelegerea structurii moleculei și a naturii legăturii chimice, iar acest capitol își propune să completeze descrierea stărilor de mișcare în molecule pentru a avea imaginea de ansamblu a nivelurilor energetice ale unei structuri moleculare. Elementele prezentate în acest capitol, împreună cu elementele de bază legate de interacțiunea radiației electromagnetice cu sistemele de particule încărcate, prezentate în Capitolul I, permit descrierea spectrelor moleculelor, precum și a aplicațiilor acestora în metodele spectroscopice. De altfel, spectroscopia a avut și are un rol esențial în înțelegerea și elucidarea problemelor de structură și dinamică moleculară. În acest fel, elementele prezentate în acest capitol permit reluarea și completarea unor probleme discutate în capitolele precedente.

IV-1 STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ

Diagrama nivelurilor energetice pentru o moleculă este mai complicată decât cea corespunzătoare unui atom. O moleculă prezintă grade de libertate în plus față de un atom, datorate capacității moleculei, și mai precis a structurii sale constituite din nuclee, de a se roti și oscila față de centrul de masă al sistemului. Aceste mișcări se adaugă mișcărilor electronilor în câmpul creat de nuclee. Pentru a calcula energia totală a moleculei și a obține imaginea completă a stărilor energetice moleculare trebuie să se țină seama de toate tipurile de mișcare, precum și de interacțiunile dintre acestea.

Un sistem atât de complex poate fi descris folosind metode aproximative. Măsurători spectroscopice au arătat că energia unei molecule

cuprinde trei componente principale, acestea fiind energia electronică E_e , energia de oscilație E_{osc} și energia de rotație E_{rot} , care sunt cuprinse în domenii de valori foarte diferite (prin ordine de mărime!), iar structura nivelurilor arată astfel că pentru fiecare stare electronică există un set de niveluri asociate cu stările de oscilație ale nucleelor, iar fiecare nivel de oscilație cuprinde o succesiune de niveluri asociate stărilor de rotație ale moleculei. Se poate spune că nivelurile de oscilație reprezintă structura fină a unui nivel electronic, iar nivelurile de rotație, structura fină a unui nivel de oscilație.

Structura nivelurilor energetice sugerează că se pot obține soluții aproximative ale ecuației Schrödinger pentru o moleculă prin separarea acesteia în trei ecuații, una care descrie mișcările electronilor, a doua, pentru oscilația nucleelor și a treia, pentru rotația nucleelor. Energia totală a unei molecule poate fi astfel exprimată, în aproximația de ordin zero, ca suma energiilor asociate celor trei tipuri de mișcări

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot} \quad (IV-1)$$

În această aproximație, o moleculă este caracterizată prin trei seturi de niveluri energetice și anume niveluri electronice, niveluri de oscilație și niveluri de rotație. Datorită diferențelor mari între energii, spectrele care rezultă în urma tranzițiilor între nivelurile energetice ale unei molecule se situează în trei regiuni spectrale diferite. În funcție de energia disponibilă pentru excitarea moleculei, se obțin, în ordinea crescătoare a energiei implicate

- *spectre de rotație pură*, care implică energii E_{rot} de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV (ordinul de mărime al energiei de agitație termică), în urma tranzițiilor între niveluri de rotație obținându-se spectre de linii (linii foarte apropiate între ele) situate în domeniul IR îndepărtat – microunde,
- *spectre de oscilație – rotație*, pentru care tranzițiile au loc între niveluri de oscilație cu energii E_{osc} de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, conducând la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul IR,
- *spectre electronice*, care rezultă prin tranziții între niveluri electronice, cu energii E_e de ordinul a câțiva eV, care conduc la obținerea unor spectre de bandă, situate în domeniul vizibil - UV.

O reprezentare schematică a nivelurilor energetice și a tranzițiilor, figurate în absorbție, care conduc la obținerea spectrelor unei molecule, este făcută în Figura IV-1.

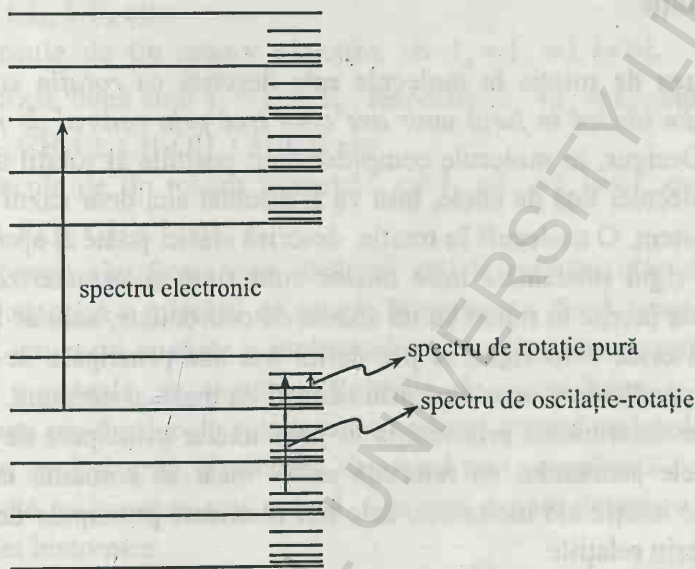


Figura IV-1 Diagrama nivelurilor energetice și tranzițiilor între niveluri ale unei molecule

Desigur, într-o tratare mai precisă trebuie luate în considerare și interacțiunile dintre cele trei tipuri de mișcări (cuplajele dintre mișcarea electronilor și mișcarea nucleelor și dintre mișcările nucleelor), care conduc la introducerea unor termeni de corecție în expresia energiei

$$E = E_c + E_{osc} + E_{rot} + \Delta E_{c-osc} + \Delta E_{c-rot} + \Delta E_{osc-rot} \quad (IV-2)$$

ceea ce complică și mai mult tabloul stărilor energetice moleculare. Însă într-o primă aproximație, descrierea stărilor de mișcare și interpretarea spectrelor moleculelor se face suficient de bine prin separarea regiunilor spectrale menționate mai sus.

IV-2 MIȘCAREA DE rotație ÎN MOLECULE. SPECTRE DE rotație

IV-2-1 Clasificarea moleculelor din punct de vedere al mișcării de rotație

Mișcarea de rotație în molecule este descrisă ca *rotația structurii constituite din nuclee în jurul unor axe care trec prin centrul de masă al moleculei*. Desigur, în molecule complexe sunt posibile și rotații ale unor părți ale moleculei față de altele, însă va fi discutat aici doar cazul rotației întregului sistem. O moleculă în rotație, descrisă clasic, poate fi aproximată cu un corp rigid (distanțele între nuclee sunt fixe) și caracterizată prin momentele de inerție în raport cu un sistem de coordonate, solidar legat de corp. Pentru orice corp rigid, se pot defini trei axe principale de inerție, reciproc perpendiculare, care trec prin centrul de masă al acestuia. Rotația corpului este determinată prin rotația în jurul axelor principale de inerție. Alegând axele sistemului de referință astfel încât să coincidă cu axele principale de inerție ale moleculei, cele trei momente principale de inerție se definesc prin relațiile

$$\begin{aligned} I_a &= \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) \\ I_b &= \sum_{i=1}^N m_i (z_i^2 + x_i^2) \\ I_c &= \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

unde N este numărul de atomi, sau mai exact nuclee, din moleculă, m_i masa, iar x_i , y_i , z_i coordonatele nucleului i în sistemul de referință mobil, solidar legat de corp, cu originea în centrul de masă.

La descrierea mișcărilor nucleelor în molecule se folosește frecvent termenul de *atom* în loc de *nucleu*, deoarece nucleul conține practic întreaga masă a atomului.

Moleculele se clasifică, din punct de vedere al mișcării de rotație, după relațiile dintre momentele principale de inerție, în patru grupe.

1. Molecule liniare, cu $I_a = I_b$ și $I_c = 0$, grup din care fac parte toate moleculele biatomice, dar și molecule poliatomice liniare, cum sunt CO_2 , CS_2 , SCO , HCN , C_2H_2 , C_2N_2 etc.
2. Molecule de tip rotator sferic, cu $I_a = I_b = I_c (\neq 0)$, exemple fiind CH_4 , SF_6 , Cl_4 , UF_6 etc.
3. Molecule de tip rotator simetric, cu $I_a = I_b \neq I_c (\neq 0)$, alungit sau aplatizat, după cum $I_c > I_a = I_b$, respectiv, $I_c < I_a = I_b$, cum sunt BF_3 , NH_3 , CH_3Cl , CH_3OH , CH_3CN etc.
4. Molecule de tip rotator asimetric, cu $I_a \neq I_b \neq I_c (\neq 0)$, exemple fiind H_2O , SO_2 , CH_2Cl_2 etc.

Această clasificare este utilizată atât în tratarea clasică, dar și în tratarea cuantică a mișcării de rotație în molecule, fiind direct corelată cu simetria structurii spațiale a moleculelor și cu clasificarea moleculelor în grupuri punctuale de simetrie. Relațiile de cuantificare a energiei și dispunerea nivelurilor de rotație sunt aceleași pentru moleculele care fac parte din același grup, descrierea devenind mai complicată pe măsură ce moleculele au simetrie mai redusă. Cea mai simplă descriere corespunde moleculei biatomice.

IV-2-2 Mișcarea de rotație în molecula biatomică

Cel mai simplu model care descrie mișcarea de rotație în molecula biatomică este modelul rotatorului rigid, în care rotația sistemului alcătuit din cele două nuclee, în jurul unor axe care trec prin centrul de masă, este înlocuită cu rotația unui corp punctiform, de masă egală cu masa redusă a sistemului μ , aflat la distanță fixă de centrul de rotație egală cu distanța internucleară de echilibru R_0 (semnificația parametrului R_0 a fost descrisă în capitolul precedent).

Această descriere este susținută de relațiile clasice care definesc momentul de inerție, energia cinetică și momentul cinetic în mișcarea de rotație a unui sistem de două particule. Se consideră o moleculă biatomică ce conține două nuclee de masă m_1 , respectiv, m_2 , aflate la o distanță egală cu distanța internucleară de echilibru R_0 . În calcule, masele

nucleelor se iau practic întotdeauna egale cu masele atomilor respectivi, așa cum figurează în tabelul periodic (a se vedea Figura II-10).

Momentele de inerție ale structurii constituite din cele două nucleee, aflate în rotație în jurul axelor principale de inerție, care trec prin centrul de masă (CM) (Figura IV-2), sunt

$$I_a = I_b = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2, \quad I_c \approx 0, \quad (IV-4)$$

unde R_1 și R_2 sunt coordonatele centrului de masă

$$R_1 = \frac{m_2 R_0}{m_1 + m_2}, \quad R_2 = \frac{m_1 R_0}{m_1 + m_2}, \quad (IV-5)$$

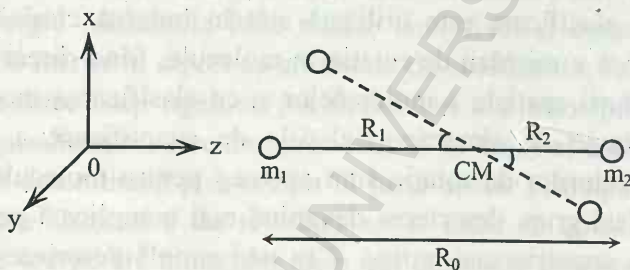


Figura IV-2 Mișcarea de rotație în molecula biatomică

Rezultă că mișcarea de rotație în molecula biatomică constă în rotația în jurul unei axe perpendiculare pe axa care unește centrele celor doi atomi (axa internucleară) și care trece prin centrul de masă, fiind caracterizată de un singur moment de inerție, care se notează simplu I . Prin înlocuirea relațiilor (IV-5) în (IV-4) se obține

$$I = \mu R_0^2 \quad (IV-6)$$

unde μ este masa redusă a sistemului, definită ca

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (IV-7)$$

Energia cinetică a mișcării de rotație în molecula biatomică este

$$E = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad (IV-8)$$

unde vitezele $v_1 = \omega R_1$, $v_2 = \omega R_2$ (ω este viteza unghiulară, aceeași pentru cele două nuclee), iar prin înlocuire în (IV-8) rezultă

$$E = \frac{I\omega^2}{2} \quad (IV-9)$$

Momentul cinetic al mișcării de rotație în molecula biatomică (momentul cinetic unghiular) este

$$|\vec{J}| = m_1 v_1 R_1 + m_2 v_2 R_2 \quad (IV-10)$$

iar prin înlocuiri rezultă

$$|\vec{J}| = I\omega \quad (IV-11)$$

Notația pentru operatorul moment cinetic în descrierea cuantică a mișcării de rotație este $\hat{J}$, de aceea se propune simbolul $|\vec{J}|$ pentru a desemna mărimea momentului cinetic, cu aceeași justificare ca cea prezentată în paragraful III-3-1 pentru momentul cinetic orbital.

Relația dintre energia de rotație și momentul cinetic este

$$E_J = \frac{|\vec{J}|^2}{2I} \quad (IV-12)$$

Relațiile (IV-6), (IV-9) și (IV-11) arată că, din punct de vedere dinamic, *mișcarea de rotație în molecula biatomică se reduce la rotația unui corp punctiform, de masă egală cu masa redusă a sistemului μ , aflat la distanță fixă de centrul de rotație egală cu distanța internucleară de echilibru R_0* . Echivalența celor două reprezentări este ilustrată în Figura IV-3.

Acest model este folosit în tratarea cuantică, unde mișcarea de rotație în molecula biatomică este descrisă prin ecuația de undă (ecuația Schrödinger) a rotatorului sferic

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\theta, \varphi) = E \psi(\theta, \varphi) \quad (IV-13)$$

unde θ și φ sunt coordonatele unghiulare sferice corespunzătoare celor două grade de libertate ale mișcării.

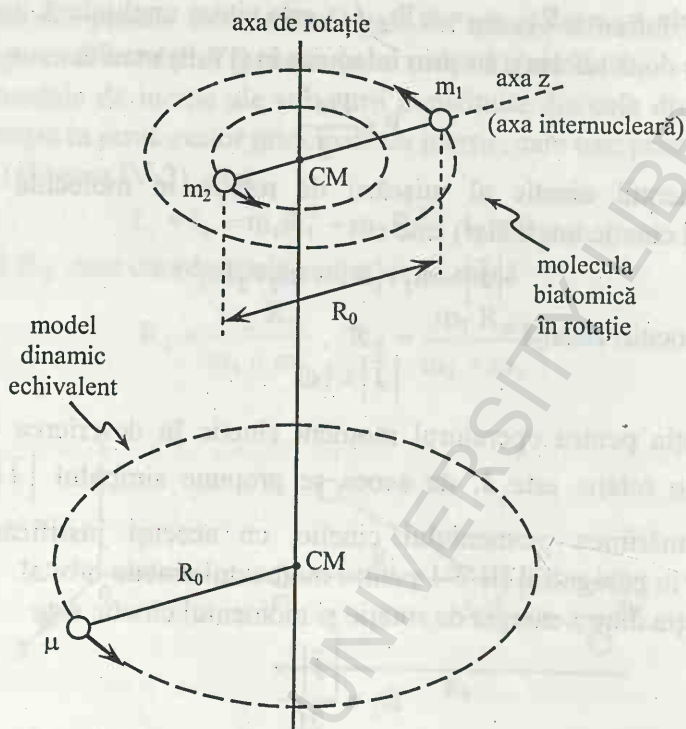


Figura IV-3 Modelul dinamic echivalent pentru rotația în molecula biatomică

Este important de reținut că ecuația (IV-13) descrie mișcarea de rotație *liberă*, deoarece se consideră că nu există un câmp de forțe care să constrângă mișcarea de rotație a structurii constituite din nuclee (energia potențială este nulă). De altfel, ecuația (IV-13) reprezintă partea unghiulară a oricărei ecuații de undă care descrie mișcarea unei particule în câmp de forțe centrale, deoarece în acest caz potențialul are simetrie sferică, $V(\vec{r}) = V(r)$, iar $V(\theta, \varphi) = 0$.

IV-2-3 Energia de rotație a moleculei biatomice

Rezolvarea ecuației (IV-13) conduce la obținerea valorilor proprii ale *energiei de rotație* în aproximația rotatorului rigid

$$E_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{IV-14})$$

și a funcțiilor proprii $\psi_{J,m_J}(\theta, \varphi)$. J și m_J sunt două numere cuantice corespunzătoare celor două grade de libertate ale mișcării. J este *numărul cuantic de rotație*, având valori

$$J = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{IV-15})$$

și cuantifică *momentul cinetic de rotație*

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad (\text{IV-16})$$

Prin simbolurile $|\vec{J}|$ și J pentru momentul cinetic, respectiv, numărul cuantic de rotație, se evită abuzul de notație, cunoscut fiind că momentul cinetic și numărul cuantic corespunzător se notează în mecanica cuantică cu același simbol (a se vedea explicațiile din paragraful III-3-1).

Componenta momentului cinetic de rotație după axa z (selectată) $\vec{J}_z$ este, de asemenea, cuantificată, prin relația cunoscută

$$|\vec{J}_z| = m_J \hbar \quad (\text{IV-17})$$

unde numărul cuantic m_J poate lua $2J+1$ valori

$$m_J = J, J-1 \dots -J \quad (\text{IV-18})$$

Energia nivelurilor de rotație ale moleculei biatomice este cuantificată prin relația (IV-14), iar stările de rotație sunt stări degenerate (cu excepția nivelului fundamental $J=0$), având gradul de degenerare $2J+1$, deoarece numărul funcțiilor proprii ψ_{J,m_J} corespunzătoare unei valori proprii E_J este $2J+1$.

Este interesant de reținut că expresia energiei de rotație poate fi regăsită simplu din formula clasică (IV-12), utilizând binecunoscuta relație de cuantificare a momentului cinetic (IV-16).

De cele mai multe ori, se folosește următoarea expresie a energiei de rotație

$$E_J = J(J+1) h B_0 \quad (\text{IV-19})$$

unde B_0 este *constanta de rotație* a moleculei

$$B_0 = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_0^2} \quad (\text{IV-20})$$

Dimensional, B_0 este o frecvență și se exprimă în s^{-1} sau Hz, însă denumirea, introdusă în spectroscopie, este păstrată prin tradiție.

Energia de rotație a unei molecule este de ordinul $10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$, așa cum se poate verifica prin înlocuiri numerice în relația (IV-18), în care ordinele de mărime sunt $R_0 \sim 10^{-10} \text{ m}$, $\mu \sim 10^{-27} \text{ Kg}$, $I \sim 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$, $B_0 \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$, de unde rezultă $E_J \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$.

Dând valori succesiv numărului cuantic $J=1,2,3\dots$, se obțin valorile energiei nivelurilor de rotație $E_J=0, 2hB_0, 6hB_0, 12hB_0\dots$. Nivelul fundamental de rotație $J=0$ are energie nulă. Se observă că nivelurile de rotație nu sunt echidistante. Diferența de energie între două niveluri succesive J și $J+1$ este

$$\Delta E_{J,J+1} = 2(J+1)hB_0 \quad (\text{IV-21})$$

ceea ce arată că aceasta crește cu creșterea numărului cuantic J . *Nivelurile de rotație ale moleculei biatomice, în aproximația rotatorului rigid, se depărtează din ce în ce mai mult unele de altele, ca în reprezentarea din Figura IV-4.*

Aproximația rotatorului rigid consideră că cele două nuclee din molecula biatomică se află la distanță fixă unul de altul. În realitate, nucleele nu sunt fixe, ci pot efectua mișcări de oscilație față de pozițiile care definesc configurația de echilibru a moleculei (configurația de energie minimă). Datorită acestor oscilații, pentru stări de rotație de energie ridicată, se manifestă așa-numita *întindere centrifugală*, care conduce la creșterea distanței internucleare, pe măsură ce rotația se face cu viteză mai mare. Acest efect poate fi luat în considerare în calcule, folosind metoda perturbațiilor și conduce la introducerea unui termen de corecție în expresia energiei de rotație, care devine

$$E_J = J(J+1)hB_0 - [J(J+1)]^2 hD_0 \quad (\text{IV-22})$$

în care D_0 este constanta de întindere centrifugală, având, de asemenea, dimensiunea unei frecvențe. Datorită termenului de *corecție*, diferența între nivelurile succesive de rotație începe să scadă

$$\Delta E_{J,J+1} = 2(J+1)hB_0 - 4(J+1)^3 hD_0 \quad (\text{IV-23})$$

Efectul este semnificativ numai pentru valori mari ale lui J , deoarece constanta D_0 are valori foarte mici, $D_0 \leq 10^{-4} B_0$, astfel încât aproximația rotatorului rigid rămâne suficient de exactă în majoritatea cazurilor.

IV-2-4 Spectrul de rotație al moleculei biatomice

Dacă molecula are un moment electric de dipol permanent, așa cum este cazul tuturor moleculelor biatomice care nu conțin nuclee identice, prin tranziții între niveluri de rotație $J' \rightarrow J''$ se obțin *spectre de rotație pură*. Emisia de radiație se datorează rotației momentului electric de dipol, iar absorbția are loc în urma interacțiunii momentului de dipol cu câmpul electric al radiației incidente. Moleculele biatomice cu nuclee identice, cum este, de exemplu, molecula de oxigen O_2 , care nu au moment electric de dipol permanent, nu au spectre de rotație pură.

Regulile de selecție pentru tranzițiile permise cu emisie sau absorbție de radiație prin mecanismul de dipol electric (radiație de dipol) sunt analoage cu cele pentru tranzițiile radiative ale atomilor, adică

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\text{IV-24})$$

ceea ce arată că sunt permise tranziții radiative numai între niveluri succesive de rotație, $J \rightarrow J+1$ sau $J+1 \rightarrow J$. În aproximația rotatorului rigid diferența de energie dintre nivelurile de rotație succesive J , $J+1$ este dată de (IV-21). Frecvența liniilor spectrale rezultă din

$$\Delta E_{J,J+1} = h\nu \quad (\text{IV-25})$$

și este

$$\nu = 2(J+1)B_0 \quad (\text{IV-26})$$

de unde rezultă că *spectrul de rotație pură al moleculei biatomice este constituit din linii echidistante*. Diferența, în frecvență, între două linii succesive ale spectrului, este constantă

$$\Delta \nu = 2B_0 \quad (\text{IV-27})$$

Denumirea de constantă de rotație pentru B_0 a fost propusă, de altfel, plecând de la date experimentale care au arătat că liniile spectrului

de rotație al unei molecule biatomice au frecvențele $2B_0, 4B_0, 6B_0 \dots$. Liniiile spectrului de rotație sunt situate în domeniul IR îndepărtat – microunde (ν are același ordin de mărime ca B_0 , $10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$), iar experimental pot fi observate exclusiv în absorbție. Figura IV-4 prezintă o diagramă a nivelurilor de rotație, a tranzițiilor între acestea și a spectrului cu linii echidistante obținut în absorbție pentru o moleculă biatomică tipică.

În cazul tranzițiilor între niveluri cu valori mari ale lui J , datorită efectului de întindere centrifugală, liniile spectrului de rotație, descrise prin

$$\nu = 2(J+1)B_0 - 4(J+1)^3 D_0 \quad (\text{IV-28})$$

nu mai sunt echidistante, ci încep să se apropie cu creșterea numărului cuantic J .

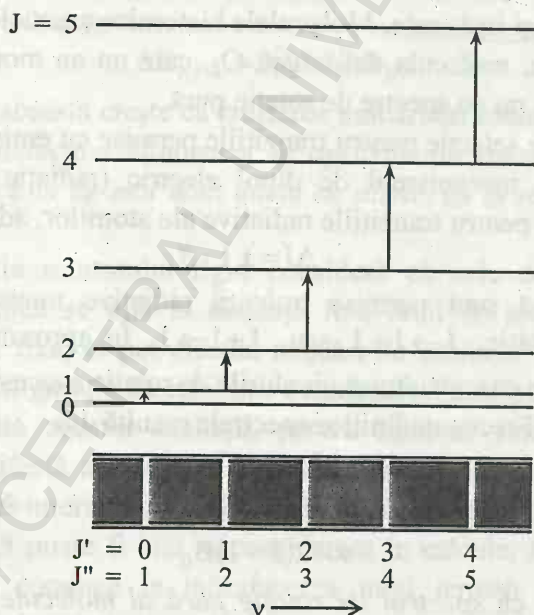


Figura IV-4 Diagrama nivelurilor de rotație cu tranzițiile radiative între acestea și reprezentarea schematică a spectrului de rotație pentru o moleculă biatomică (cu nuclee diferite)

Intensitatea liniilor spectrului de rotație este determinată de distribuția moleculelor pe niveluri de rotație. Energiile corespunzătoare mișcării de rotație în molecule sunt mai mici sau cel mult de ordinul de mărime al energiei de agitație termică. Energia termică (energia mișcării de translație) a moleculelor la temperatura camerei este de ordinul $KT \cong 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$, astfel încât ciocnirile între molecule, datorită agitației termice, pot transfera energia necesară excitării moleculelor pe niveluri de rotație. În acest caz, distribuția moleculelor pe niveluri energetice de rotație este o distribuție de echilibru termic, fiind descrisă de legea de distribuție Boltzmann

$$n_J = n_0 A(T) (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J+1)hB_0}{KT} \right] \quad (\text{IV-29})$$

unde n_J reprezintă numărul de molecule din unitatea de volum aflate pe nivelul de rotație cu numărul cuantic J , n_0 este numărul total de molecule din unitatea de volum, $A(T)$ este un factor care depinde de temperatură,

aceiași pentru toate nivelurile (poate fi calculat din condiția $\sum_{J=0}^{\infty} n_J = n_0$),

iar $2J+1$ ponderea statistică (gradul de degenerare) a nivelului de rotație J . Termenul KT determină ordinul de mărime al energiei de agitație termică, K fiind constanta Boltzmann, iar T , temperatura.

Din relația (IV-29) rezultă că *nivelul de rotație cel mai populat nu este nivelul fundamental $J=0$* . Condiția de maxim pentru populația nivelurilor de rotație este

$$\frac{dn_J}{dJ} = 0 \quad (\text{IV-30})$$

de unde rezultă că nivelul cel mai populat este cel cu numărul cuantic de rotație

$$J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2KT}{hB_0}} - 1 \right) \quad (\text{IV-31})$$

Este important de reținut că notația $J_{\max}$ în relația de mai sus nu se referă la valoarea maximă pentru numărul cuantic J , ci la n_J maxim.

Distribuția moleculelor pe niveluri de rotație determină intensitatea liniilor din spectrul de rotație, deoarece numărul de tranziții radiative de pe un

nivel energetic dat, și astfel numărul de fotoni și intensitatea liniei spectrale, sunt proporționale cu numărul de sisteme atomice aflate pe acel nivel.

Spectrul de rotație al moleculei de acid clorhidric HCl constituie un exemplu ideal pentru discuția din acest paragraf, având toate caracteristicile prezentate de teorie (Figura IV-5). Liniile spectrale sunt echidistante, iar intensitatea liniilor prezintă un maxim corespunzător tranziției de pe nivelul de rotație cel mai populat. De notat că pentru molecula HCl $B_0 = 10,35 \text{ cm}^{-1}$ și $D_0 = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce demonstrează că aproximația rotorului rigid este suficient de exactă.

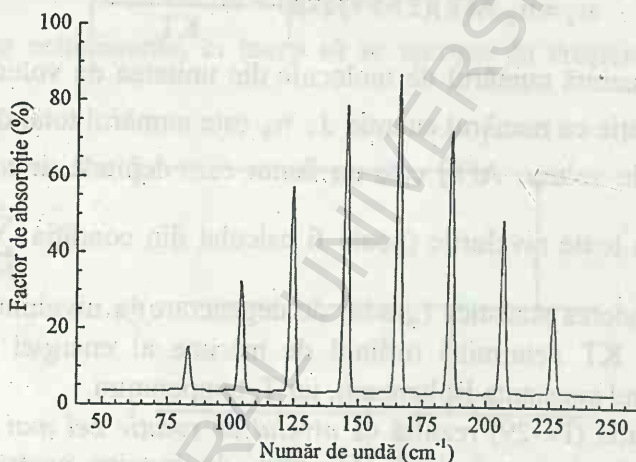


Figura IV-5 Spectrul de rotație, înregistrat în intervalul 50 - 250 cm^{-1} , pentru vapori de HCl

În practică, spectrele din domeniul IR și microunde se înregistrează în funcție de numărul de undă, iar unitatea de măsură utilizată este cm^{-1} .

Spectroscopia de rotație este una din tehnicile spectroscopice utilizate pentru rezolvarea unor probleme de structură și dinamică moleculară. De exemplu, un spectru de tipul celui din Figura IV-5 permite, prin măsurarea constantei de rotație B_0 (dată de separația liniilor spectrale), calcularea momentului de inerție I și apoi determinarea distanței internucleare de echilibru R_0 .

IV-2-5 Mișcarea de rotație în molecule complexe

Ca și în cazul moleculei biatomice, momentele principale de inerție ale moleculelor poliatomice, care duc la clasificarea moleculelor prezentată în paragraful IV-2-1, sunt principalele mărimi care determină energia lor de rotație. În funcție de structura spațială a moleculei și simetria acesteia, se obțin diferite expresii pentru energia de rotație.

Pentru molecule liniare, expresia energiei de rotație este aceeași ca cea pentru moleculele biatomice, dată de relația (IV-14) $E_J = J(J+1)hB$,

unde constanta de rotație este $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$, I fiind momentul de inerție la

rotație, în raport cu o axă perpendiculară pe axa moleculei și care trece prin centrul de masă al acesteia. Pentru molecule liniare mai mari, I este mai mare decât pentru molecule biatomice, deoarece masele atomilor au aproximativ același ordin de mărime, însă distanțele nucleelor față de centrul de masă sunt mai mari. De exemplu, pentru molecula OCS (liniară) $I = 1,38 \cdot 10^{-45} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$.

Dacă în cazul moleculelor biatomice, măsurarea experimentală a momentului de inerție I permite determinarea lungimii legăturilor (lungimea legăturii este chiar distanța internucleară R), pentru moleculele poliatomice, aceasta nu se mai poate face direct. O soluție este însă utilizarea substituției izotopice, adică măsurarea momentului de inerție pentru molecule formate cu izotopi ai aceluiași atom. De exemplu, măsurarea lui I pentru moleculele OC^{32}S și OC^{34}S , în care cei doi izotopi ai sulfului, $^{32}_{16}\text{S}$ și $^{34}_{16}\text{S}$, au mase diferite, permite determinarea lungimii legăturilor din moleculă, deoarece deși masele atomilor se modifică, lungimea legăturilor rămâne aceeași, pentru că aceasta depinde numai de structura electronică a moleculei, nu și de masele nucleelor. Pentru cele două molecule se găsesc valori ale lui I diferite, astfel încât din cele două determinări pot fi calculate cele două necunoscute, adică lungimea legăturilor O-C și C-S din moleculă.

Pentru molecule de tip rotator sferic, care sunt caracterizate, de asemenea, printr-un singur moment de inerție, energia de rotație are din nou aceeași expresie ca cea a moleculei biatomice, dată de relația (IV-14),

unde B depinde de momentul de inerție al moleculei. De exemplu, pentru molecula CCl_4 (rotator sferic) $B \cong 5 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru molecule de tip rotator simetric, molecula este caracterizată prin două momente de inerție, I_b și I_c , cel de al treilea, I_a , fiind egal cu I_b . Se pot defini atunci două constante de rotație

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \quad (\text{IV-32})$$

iar energia de rotație este

$$E_{J,K} = J(J+1)hB + K^2h(C-B) \quad (\text{IV-33})$$

unde J și K sunt două numere cuantice care iau valori întregi. J cuantifică momentul cinetic de rotație $|\vec{J}|$ al moleculei, luând valorile cunoscute $J=0,1,2 \dots$, iar K este numărul cuantic din expresia componentei momentului cinetic după axa z (dată de direcția după care se calculează I_c) și poate lua atunci $2J+1$ valori, ca în (IV-18), $K=J, J-1 \dots -J$. K descrie astfel direcția de rotație a moleculei. De exemplu, pentru $K=J$ rotația se face în jurul axei z a moleculei (axa de simetrie de ordin cel mai înalt), în timp ce pentru $K=0$ rotația se face după o direcție perpendiculară pe axa z .

În cazul moleculelor de tip rotator asimetric, caracterizate prin trei momente de inerție, energia de rotație este, de asemenea, cuantificată, dar nu poate fi exprimată printr-o relație simplă. Cu toate acestea, spectrele de rotație ale unui număr suficient de mare de molecule de tip rotator asimetric au putut fi analizate și au permis obținerea de informații precise asupra lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături, precum și asupra barierelor de energie pentru rotația internă.

În afară de rotația întregii structuri constituite din nuclee, în cazul moleculelor complexe este posibilă și rotația unei părți a moleculei față de alta. Aceasta este numită *rotație internă*. Studii teoretice și experimentale arată că rotația internă în molecule nu este niciodată liberă, datorită existenței unor bariere de potențial care separă diferitele poziții de echilibru ale părților moleculei aflate în rotație. Se demonstrează însă că atât energia de rotație a întregii molecule, cât și energia de rotație pentru fiecare din mișcările de rotație internă posibile, sunt cuantificate.

Deși separația între nivelurile de rotație variază destul de mult de la o moleculă la alta, nivelurile de rotație sunt întotdeauna mult mai apropiate unele de altele decât nivelurile de oscilație sau nivelurile electronice, care vor fi descrise în paragrafele următoare. Separația între nivelurile de rotație corespunde unei energii a fotonilor cel mai adesea din regiunea spectrală microunde, fiind comparabilă, tipic, cu energia termică, $\sim kT$, la temperatura camerei. Astfel, în general, *toate nivelurile de rotație ale unei molecule sunt ocupate, adică există molecule practic pe toate nivelurile de rotație posibile, spre deosebire de nivelurile de oscilație și cele electronice, pentru care, la temperatura camerei, este ocupat practic numai nivelul fundamental.*

IV-3 MIȘCAREA DE OSCILAȚIE ÎN MOLECULE. SPECTRE DE OSCILAȚIE-ROTAȚIE

IV-3-1 Mișcarea de oscilație în molecula biatomică

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei biatomice este caracterizată printr-o curbă de energie $E(R)$ având forma din Figura IV-6. Energia moleculei $E(R)$ este calculată ca suma dintre energia electronică E_e și energia de interacțiune între nuclee, în funcție de distanța internucleară R , conform descrierii din paragraful III-2-2. *Această energie joacă rol de energie potențială pentru mișcarea de oscilație a nucleelor față de pozițiile corespunzătoare configurației de echilibru.*

Trebuie reamintită aici discuția din paragraful III-2-1, în care a fost descris modul în care se face separarea mișcării electronilor de mișcarea nucleelor, și în care s-a menționat că valorile energiei asociate stărilor electronice ale moleculei constituie un potențial efectiv pentru mișcarea nucleelor.

În molecula biatomică, mișcarea de oscilație a nucleelor constă în variația periodică a distanței internucleare R , față de distanța internucleară de echilibru R_0 (Figura IV-7).

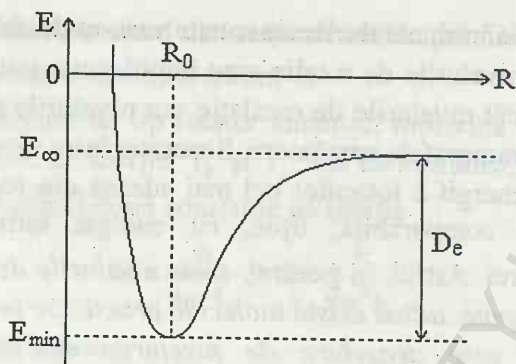


Figura IV-6 Energia potențială în molecula biatomică în funcție de distanța internucleară

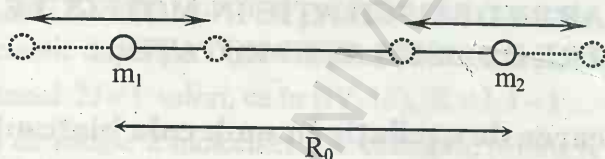


Figura IV-7 Reprezentare schematică a mișcării de oscilație în molecula biatomică

Mișcarea relativă a celor două nuclee, de masă m_1 și respectiv m_2 , poate fi înlocuită cu mișcarea unui corp punctiform de masă μ , egală cu masa redusă a sistemului, la fel cum s-a procedat în cazul mișcării de rotație. Mișcarea are un singur grad de libertate, coordonata care descrie deplasarea față de poziția de echilibru fiind

$$q = R - R_0 \quad (\text{IV-34})$$

Mișcarea de oscilație are loc în câmpul creat de distribuția electronică, aceasta fiind caracteristică fiecărei stări electronice a moleculei, și este descris prin energia potențială

$$V(q) = E(R - R_0) = E(R) - E(R_0) \quad (\text{IV-35})$$

unde $E(R_0)$ este energia corespunzătoare poziției de echilibru (energia minimă pentru acea stare electronică).

Mișcarea de oscilație a moleculei biatomice, în tratarea cuantică, este descrisă prin ecuația de undă a oscilatorului liniar

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + V(q) \right] \psi(q) = E \psi(q) \quad (IV-36)$$

a cărei rezolvare permite găsirea funcțiilor proprii $\psi(q)$ și valorilor proprii E pentru stările de oscilație posibile în cadrul unei stări electronice date. Mișcarea fiind unidimensională, rezultatele depind de un singur număr cuantic.

Pentru o descriere corectă a mișcării de oscilație, în ecuația (IV-36) trebuie înlocuită funcția energie potențială $V(q)$, iar o formă exactă a acesteia, adică a funcției $E(R)$, este dificil de găsit analitic, deoarece ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată analitic pentru sisteme atomice complexe. În general, se utilizează formule obținute prin metode aproximative sau formule empirice.

Cea mai simplă aproximație pentru studiul mișcării de oscilație în molecula biatomică este *aproximația oscilatorului liniar armonic*. Pentru mici deplasări față de poziția de echilibru, o funcție de tip „groapă de potențial“, de forma din Figura IV-6, poate fi aproximată cu o parabolă. Acest lucru se demonstrează ușor dezvoltând în serie funcția $E(R)$ pentru mici variații ale lui R în jurul lui R_0

$$E(R) = E(R_0) + \left[\frac{dE(R)}{dR} \right]_{R=R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2!} \left[\frac{d^2E(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (IV-37)$$

$E(R_0)$ este punct de minim al funcției $E(R)$, de unde

$$\left[\frac{dE(R)}{dR} \right]_{R=R_0} = 0 \quad (IV-38)$$

În cazul micilor oscilații rezultă

$$E(R) \cong E(R_0) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2E(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0} (R - R_0)^2 \quad (IV-39)$$

Utilizând (IV-35) și notația

$$k = \frac{1}{2} \left[\frac{d^2 E(R)}{dR^2} \right]_{R=R_0} \quad (\text{IV-40})$$

se obține energia potențială

$$V(q) = \frac{1}{2} k q^2 \quad (\text{IV-41})$$

Aceasta este o funcție de tip parabolă. Din punct de vedere clasic, forța sub acțiunea căreia are loc mișcarea nucleelor în jurul poziției lor de echilibru, și care tinde să readucă nucleele în această poziție, este de tip elastic

$$F(q) = - \frac{dV(q)}{dq} = -kq \quad (\text{IV-42})$$

iar mișcarea este oscilatorie armonică.

k este numită *constantă elastică a moleculei biatomice* și depinde de starea electronică a moleculei prin relația (IV-40).

IV-3-2 Energia de oscilație a moleculei biatomice

Rezolvarea ecuației de undă a oscilatorului liniar armonic, obținută prin înlocuirea funcției (IV-41) în (IV-36), conduce la expresia *energiei de oscilație*

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad (\text{IV-43})$$

unde ν_0 este *frecvența proprie* a oscilatorului armonic, dată de

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{IV-44})$$

iar v este *numărul cuantic de oscilație*, având valori

$$v = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{IV-45})$$

unde simbolul v provine de la termenul „vibration” utilizat în limba engleză.

Energia de oscilație E_v este de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, așa cum se poate verifica prin înlocuiri numerice în relația (IV-43), în care ordinele de

mărimi sunt $\mu \sim 10^{-27}$ Kg, $k \sim 10^2 - 10^3$ N/m, $\nu_0 \sim 10^{13} - 10^{14}$ s⁻¹, de unde rezultă $E_v \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ eV.

Dând valori succesive numărului cuantic $v=1,2,3...$, se obțin valorile energiei nivelurilor de oscilație. Se observă că *nivelurile de oscilație ale oscilatorului liniar armonic sunt echidistante*, diferența între două niveluri succesive fiind

$$\Delta E_v = h\nu_0 \quad (IV-46)$$

Din relația (IV-43) rezultă o proprietate importantă a distribuției nivelurilor energetice ale unei molecule, și anume că *energia corespunzătoare nivelului fundamental de oscilație $v = 0$ nu este nulă*. Aceasta este așa-numita *energie de zero*, care constituie o corecție importantă în ordonarea nivelurilor de energie și este o consecință a principiului de incertitudine.

Nivelurile de oscilație fiind asociate unei stări electronice date, reprezentarea acestora se face pe diagrama energiei acelei stări electronice, ca în Figura IV-8. Nivelurile sunt plasate la energii având valorile E_v în raport cu energia corespunzătoare poziției de echilibru. De exemplu, nivelul $v = 0$ este plasat la $\frac{1}{2} h\nu_0$, nivelul $v = 1$ la $\frac{3}{2} h\nu_0$ etc.

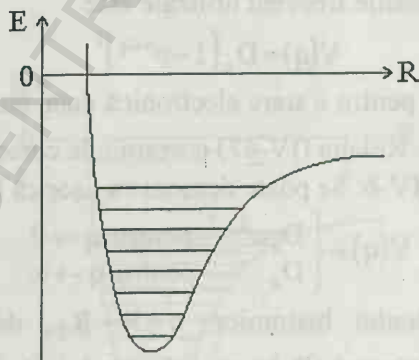


Figura IV-8 Nivelurile de oscilație ale moleculei biatomice în modelul oscilatorului armonic

Energia nivelurilor de oscilație este mult mai mică decât energia electronică, de unde se poate considera că nivelurile de oscilație reprezintă structura fină a nivelurilor electronice. Reprezentarea din Figura IV-8 este mult exagerată, din motive de claritate a desenului, însă în realitate nivelurile de oscilație sunt mult mai apropiate. De exemplu, pentru molecula NaCl, separația ΔE_v între nivelurile de oscilație succesive, în aproximația oscilatorului liniar armonic, este 0,04 eV. Energia de disociere a moleculei este de ordinul 1 eV, de unde rezultă că în groapa de potențial există aproximativ 20 niveluri de oscilație.

Aproximația oscilatorului liniar armonic nu este valabilă decât pentru mici deplasări față de poziția de echilibru, deoarece potențialul în care are loc mișcarea nucleelor nu este parabolic decât în vecinătatea punctului de minim dat de R_0 . Se poate spune că molecula se comportă ca un oscilator armonic doar în aproximația de ordin zero. Pe măsură ce energia crește, apar abateri de la armonicitate, iar molecula se comportă ca un *oscilator anarmonic*. Pentru descrierea mișcării, trebuie utilizată o funcție $V(q)$ mai corectă decât cea dată de (IV-41). Nu există o expresie unică pentru energia potențială în molecula biatomică. Mai mult, pentru fiecare din stările electronice, corespunzătoare diferitelor configurații electronice, dependența energiei moleculei de distanța de separare internucleară este diferită. Una din expresiile frecvent utilizate este

$$V(q) = D_e (1 - e^{-aq})^2 \quad (\text{IV-47})$$

unde a este constantă pentru o stare electronică dată, iar D_e este energia de disociere a moleculei. Relația (IV-47) corespunde corect unor caracteristici ale curbei din Figura IV-6. Se poate demonstra ușor că la limită

$$V(q) = \begin{cases} D_e a^2 q^2 & \text{pentru } q \rightarrow 0 \\ D_e & \text{pentru } q \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{IV-48})$$

În cazul moleculei biatomice $q = R - R_0$, de unde rezultă că $V(q) \equiv V(R)$ devine o parabolă în vecinătatea lui R_0 și tinde asimptotic către o valoare constantă, egală cu energia de disociere, pentru distanțe de separare internucleară mari. Funcția (IV-47) prezintă totuși abateri față de curba reală, dar este una din funcțiile aproximative care permit o descriere suficient de corectă a energiei potențiale în molecula biatomică.

Abaterea de la armonicitate a mișcării de oscilație a moleculei biatomice conduce la introducerea unor termeni de corecție în expresia energiei de oscilație E_v , sub forma

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 + y \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_0 - \dots \quad (\text{IV-49})$$

unde χ , y ... sunt constante de corecție, având valori din ce în ce mai mici cu creșterea ordinului termenilor de corecție, $1 \gg \chi \gg y \gg \dots$.

Energia de oscilație a oscilatorului anarmonic, în aproximația de ordinul întâi, se poate scrie

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 \quad (\text{IV-50})$$

unde constanta adimensională χ este numită *constantă de anarmonicitate*, fiind dată de

$$\chi = \frac{h\nu_0}{4D_e} \quad (\text{IV-51})$$

χ este de ordinul 10^{-2} .

Conform relației (IV-50), nivelurile de oscilație ale oscilatorului anarmonic nu mai sunt echidistante, ci se apropie din ce în ce mai mult unul de altul cu creșterea numărului cuantic v , ca în reprezentarea din Figura IV-9.

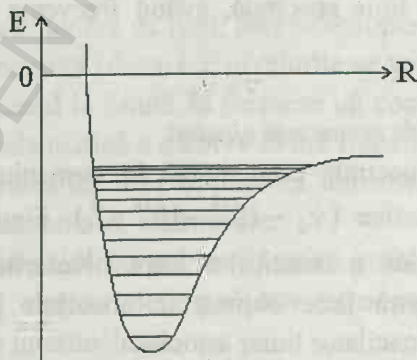


Figura IV-9 Nivelurile de oscilație ale moleculei biatomice în modelul oscilatorului anarmonic

Este important de observat că, datorită valorilor mici ale termenului de corecție, formula energiei în aproximația oscilatorului armonic (IV-43) este suficient de corectă pentru primele câteva niveluri de oscilație, care sunt și cele mai populate. Nivelurile de oscilație nu sunt degenerate și atunci nivelul fundamental $v=0$ este cel mai populat nivel de oscilație, iar populația nivelurilor scade foarte rapid cu creșterea energiei, adică creșterea lui v . La temperaturi obișnuite, practic toate moleculele se găsesc pe nivelul fundamental de oscilație, deoarece energia necesară excitării pe niveluri de oscilație superioare nu este disponibilă în ciocnirile obișnuite între molecule datorită agitației termice (a se vedea paragraful IV-2-4).

IV-3-3 Spectrul de oscilație al moleculei biatomice

Dacă o moleculă posedă moment electric de dipol permanent, aceasta poate emite și absorbi radiație prin mecanismul de dipol (a se vedea discuția din paragraful IV-2-4), iar prin tranziții între niveluri de oscilație se obțin spectre de oscilație.

În aproximația oscilatorului liniar armonic, regula de selecție pentru tranzițiile permise între niveluri de oscilație este

$$\Delta v = \pm 1 \quad (IV-52)$$

ceea ce conduce la variația energiei, la tranziția între niveluri succesive $v \rightarrow v+1$, dată de (IV-46). Rezultă că spectrul oscilatorului liniar armonic constă într-o singură linie spectrală, având frecvența egală cu frecvența proprie

$$\nu = \nu_0 \quad (IV-53)$$

așa-numita *frecvență de rezonanță clasică*.

Această linie spectrală este situată în domeniul infraroșu (IR) al radiației electromagnetice ($\nu_0 \sim 10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Figura IV-10.a este o reprezentare schematică a tranzițiilor între nivelurile de oscilație și a spectrului cu o singură linie obținut în absorbție pentru o moleculă biatomică descrisă ca oscilator liniar armonic.

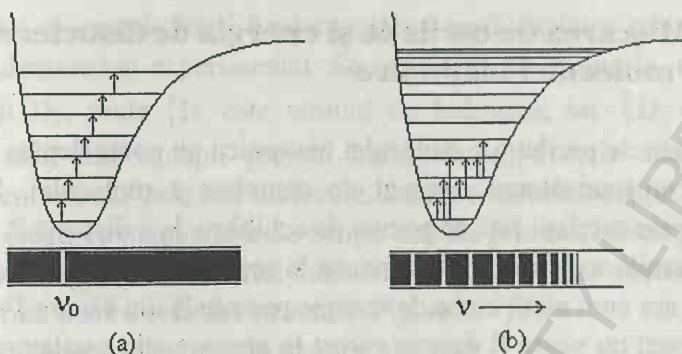


Figura IV-10 Diagrama nivelurilor de oscilație și tranzițiilor radiative și reprezentarea schematică a spectrului de oscilație pentru o moleculă biatomică, în modelul oscilatorului armonic (a) și anarmonic (b)

Spectrul de oscilație al unei molecule biatomice este însă mult mai complex, deoarece molecula este un oscilator anarmonic. Pentru oscilatorul anarmonic, regula de selecție între nivelurile de oscilație nu se mai limitează la $\Delta v = \pm 1$, ci sunt permise și tranzițiile cu $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$, acestea din urmă având însă întotdeauna o intensitate mult mai mică decât cele rezultate prin tranziții cu $\Delta v = \pm 1$. Spectrul oscilatorului anarmonic, obținut prin tranziții cu

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (IV-54)$$

conține un ansamblu complex de linii, care se apropie din ce în ce mai mult unele de altele în frecvență (deoarece nivelurile se apropie din ce în ce mai mult în energie), tinzând la limită să formeze un continuu. Figura IV-10.b este o reprezentare schematică a câtorva dintre tranzițiile între nivelurile de oscilație și a spectrului de linii obținut în absorbție pentru o moleculă biatomică descrisă ca oscilator anarmonic.

Moleculele biatomice cu nuclee identice nu au spectre de oscilație, deoarece momentul electric de dipol este zero pentru orice valoare a distanței de separare internucleară.

IV-3-4 Mișcarea de oscilație și energia de disociere a moleculei biatomice

Energia de oscilație a moleculei biatomice nu poate depăși o valoare maximă, corespunzătoare energiei de disociere a moleculei. Separarea nucleelor, prin oscilații față de poziția de echilibru, la o distanță R mai mare decât o anumită valoare limită, conduce la separarea atomilor și disocierea moleculei, așa cum arată curba de energie potențială din Figura IV-6. Acest comportament nu poate fi descris corect în aproximația oscilatorului liniar armonic, pentru care nivelurile de oscilație sunt echidistante.

În descrierea făcută cu ajutorul relației (IV-50), care consideră molecula un oscilator anarmonic, nivelurile de oscilație se apropie din ce în ce mai mult unele de altele cu creșterea lui v , iar pentru fiecare stare electronică există un nivel de oscilație $v_{\max}$, a cărui energie este egală la limită cu energia de disociere. Numărul cuantic $v_{\max}$ se determină din condiția

$$\frac{dE_v}{dv} = 0 \quad (\text{IV-55})$$

unde E_v este dat de (IV-50). Rezultă

$$v_{\max} = \frac{1}{2\chi} - \frac{1}{2} \quad (\text{IV-56})$$

iar din (IV-50) rezultă

$$E_{v_{\max}} = D_e \quad (\text{IV-57})$$

Raționamentul poate fi parcurs și în sens invers, plecând de la relația (IV-57), pentru a demonstra că χ are forma dată de (IV-51). Pentru fiecare stare electronică a moleculei există un număr maxim $v_{\max}$ de niveluri de oscilație situate în groapa de potențial.

În toate relațiile utilizate până acum, intervine energia de disociere a moleculei D_e , definită față de punctul de minim al energiei potențiale (a se vedea paragraful III-1-3). D_e reprezintă o valoare teoretică, deoarece corespunde unei energii de oscilație $E_v = 0$, iar $E_v = 0$ nu este o valoare reală. Energia de disociere reală D_0 trebuie definită în raport cu energia minimă reală a moleculei, adică energia de zero E_0 .

Faptul că energia stării fundamentale a unui oscilator este diferită de zero este demonstrat experimental. Se consideră, de exemplu, moleculele H_2 , HD și D_2 , unde 1_1H este atomul de hidrogen, iar 2_1D atomul de deuteriu, unul din izotopii grei ai hidrogenului. Forțele electrice sunt identice pentru toate cele trei molecule, deoarece acestea conțin același tip de sarcini electrice (toate nucleele conțin câte un proton și fiecare moleculă conține câte doi electroni), astfel încât curba de energie potențială $V(R)$ are aceeași formă pentru cele trei structuri (Figura IV-11).

Energia de disociere reală a moleculei este

$$D_0 = D_e - E_0 \quad (IV-58)$$

unde E_0 este energia stării fundamentale $v=0$. Dacă energia stării fundamentale a oscilatorului ar fi nulă, energia de disociere ar fi aceeași pentru cele trei molecule. Teoria cuantică arată că energia nivelului fundamental are, în aproximația oscilatorului liniar, expresia

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (IV-59)$$

unde ν_0 depinde de masa redusă μ , iar aceasta depinde de masele atomilor care formează molecula. În cazul izotopilor 1H și 2D masele sunt diferite, de unde rezultă că E_0 este diferit pentru fiecare dintre molecule.

De fapt, din raportul maselor

$$\mu_{D_2} = 2\mu_{H_2}, \quad \mu_{HD} = \frac{4}{3}\mu_{H_2} \quad (IV-60)$$

pot fi calculate teoretic diferențele între E_0 , care apoi sunt confirmate prin măsurători experimentale ale energiei de disociere D_0 .

Cele două energii D_0 și D_e sunt ilustrate pe Figura IV-11. Diferența între aceste energii variază mult, chiar cu un ordin de mărime, pentru diferite molecule. De exemplu, pentru molecula H_2 diferența este semnificativă, fiind 0,27 eV. Pentru alte molecule, diferența dintre cele două valori este mult mai mică, însă în cazul unor calcule precise nu poate fi neglijată.

Existența unei energii de zero nenule este în acord cu principiul de incertitudine, fiind un element important în descrierea cuantică a sistemelor atomice.

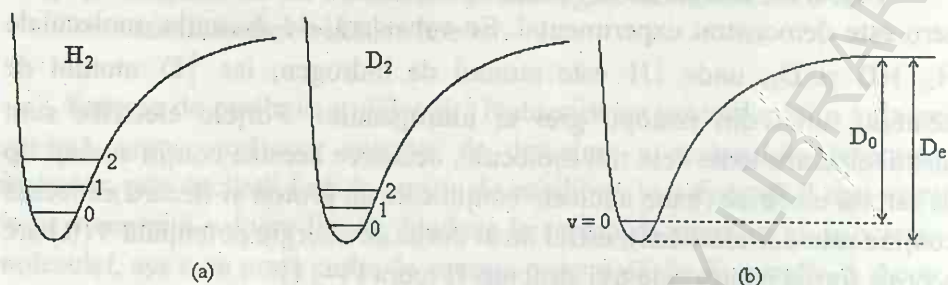


Figura IV-11 Niveluri de oscilație pentru molecule biatomice formate din diferiți izotopi ai atomului de hidrogen (a) și energiile de disociere D_0 și D_e (b)

IV-3-5 Spectrul de oscilație- rotație al moleculei biatomice

Mișcarea de oscilație și cea de rotație au loc simultan într-o moleculă, de aceea o parte din elementele descrise până acum, referitor la cele două tipuri de mișcări, dar luate în considerare separat, trebuie revăzute, pentru a înlătura aparenta contradicție între faptul că mișcarea de oscilație a nucleelor conduce la modificarea permanentă a distanței internucleare, în timp ce descrierea mișcării de rotație în moleculă, în aproximația rotatorului rigid, consideră că distanța de separare internucleară este fixă.

Energiile celor două tipuri de mișcări au ordine de mărime foarte diferite. Energia de oscilație a moleculei aflată pe un nivel v este de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ eV, în timp ce energia de rotație a moleculei aflată pe un nivel J este de ordinul $10^{-4} - 10^{-3}$ eV. Ordinele de mărime arată că timpul caracteristic oscilației este mult mai mic decât timpul caracteristic rotației. Clasic, se poate spune că oscilația nucleelor este mult mai rapidă decât rotația lor. De aici se poate considera, cu o bună aproximație, că pentru o stare de oscilație v dată, distanța internucleară R este fixă. Aceasta se notează cu R_v și reprezintă valoarea medie $\bar{R}$ a distanței dintre nuclee pentru o oscilație completă în starea cu numărul cuantic de oscilație v . Molecula poate fi atunci aproximată cu un solid rigid, a cărei energie de rotație este cuantificată prin relația

$$E_J = J(J+1)hB_v \quad (IV-61)$$

unde B_v este constanta de rotație a moleculei aflate pe nivelul de oscilație v

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi I_v} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_v^2} \quad (IV-62)$$

iar I_v și R_v sunt momentul de inerție și, respectiv, distanța internucleară (medie) a moleculei aflate pe nivelul de oscilație v . Unor stări de oscilație diferite le corespund parametri B_v , I_v și R_v diferiți, de unde rezultă că fiecărui nivel de oscilație v dat îi corespunde un ansamblu de niveluri de rotație $J=0,1,2\dots$, descris de (IV-61).

Energia moleculei, corespunzătoare celor două tipuri de mișcări, este în primă aproximație

$$E_{v,J} = E_v + E_J = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + J(J+1)hB_v \quad (IV-63)$$

și descrie *molecula biatomică aflată pe nivelul de rotație J al nivelului de oscilație v* .

Figura IV-12 prezintă o diagramă a nivelurilor de oscilație și rotație ale moleculei biatomice, ilustrând modul în care în cadrul unei stări de oscilație date moleculele se găsesc pe diferite niveluri de rotație. De exemplu, pentru molecula NaCl există aproximativ 45 niveluri de rotație între fiecare pereche de niveluri de oscilație, iar pentru molecula KCl, aproximativ 50.

Energia corespunzătoare tranzițiilor între niveluri de oscilație ale moleculei depășește, cu cel puțin un ordin de mărime, energia care intervine la tranzițiile între niveluri de rotație, ceea ce face ca excitarea nivelurilor de oscilație ale unei molecule să fie însoțită și de excitarea nivelurilor de rotație ale unui nivel de oscilație dat. Practic întotdeauna, odată cu modificarea stării de oscilație a moleculei, se modifică și starea de rotație a acesteia. În consecință, spectre de oscilație pură se pot obține doar pentru un număr foarte restrâns de molecule, acestea constituind, de fapt, excepții de la comportamentul general al moleculelor biatomice. Spectrul care reflectă modificările în starea de oscilație a moleculei este, de fapt, un spectru combinat, care apare în urma *modificării ambelor forme de energie, de oscilație și de rotație*, și se numește *spectru de oscilație-rotație*.

Este interesant de reținut că, în limbajul curent, în spectroscopie, termenul folosit adesea este cel de *spectre de oscilație ale moleculelor*, dar prin aceasta se înțelege întotdeauna că este vorba de *spectre de oscilație- rotație*.

Se consideră o linie spectrală a unui spectru de oscilație- rotație, rezultată în urma tranziției între nivelurile $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$. Frecvența acestei linii este

$$\nu_{v,J} = \frac{\Delta E_{v,J}}{h} = \left[\left(v'' + \frac{1}{2} \right) \nu_0 + J''(J''+1)B_{v''} \right] - \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right) \nu_0 + J'(J'+1)B_{v'} \right] \quad (\text{IV-64})$$

de unde

$$\nu_{v,J} = (v'' - v')\nu_0 + [J''(J''+1)B_{v''} - J'(J'+1)B_{v'}] \quad (\text{IV-65})$$

Relația (IV-65) poate fi scrisă mai simplu. Constanta de rotație B_v este diferită pentru diferitele stări de oscilație (distanța internucleară medie se mărește cu creșterea energiei de oscilație), însă pentru stări de oscilație apropiate de minimul gropii de potențial, care sunt cele mai populate și cărora li se asociază astfel radiația cu cea mai mare intensitate, B_v poate fi aproximată cu B_0 , constanta de rotație corespunzătoare distanței internucleare de echilibru, dată de (IV-20), de unde

$$\nu_{v,J} = (v'' - v')\nu_0 + [J''(J''+1) - J'(J'+1)]B_0 \quad (\text{IV-66})$$

Regulile de selecție pentru obținerea spectrelor de oscilație- rotație sunt aceleași cu cele discutate anterior

$$\begin{aligned} \Delta v &= v'' - v' = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \\ \Delta J &= J'' - J' = \pm 1 \end{aligned} \quad (\text{IV-67})$$

Figura IV-12 prezintă, pe diagrama nivelurilor de oscilație și rotație ale moleculei biatomice, tranzițiile permise și spectrul rezultat. Reprezentarea este limitată la nivelurile $v'=0$ și $v''=1$, deoarece tranziția corespunzătoare are cea mai mare intensitate. Tranzițiile sunt figurate în absorbție, deoarece în practică spectrele din domeniul IR și microunde se obțin aproape în exclusivitate în absorbție.

Spectrele de oscilație- rotație sunt *spectre de bandă*. O *bandă spectrală* este asociată tranziției între două niveluri de oscilație $v' \rightarrow v''$ și este constituită din linii spectrale, descrise prin relația (IV-64).

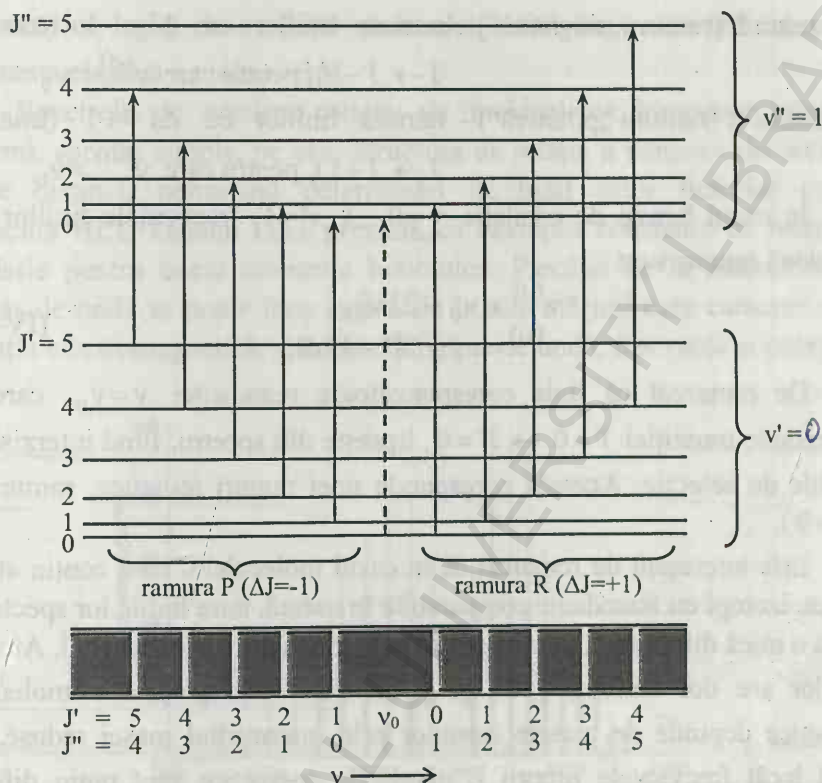


Figura IV-12 Diagrama nivelurilor de rotație și tranzițiilor radiative și reprezentarea schematică a spectrului de oscilație-rotatie pentru o moleculă biatomică (cu nuclee diferite)

Tranziția de oscilație $v' \rightarrow v''$ determină regiunea spectrală în care se situează spectrul, iar tranzițiile de rotație $J' \rightarrow J''$ determină structura fină a benzii, adică separarea între liniile de rotație. Spectrele de oscilație-rotatie obținute experimental au aspect de benzi izolate, corespunzând fiecare unei tranziții de oscilație. Fiecare linie, în interiorul benzii, corespunde unei tranziții de rotație (modificării stării de rotație a moleculei). Aceste spectre se situează în domeniul IR, determinat de ordinul de mărime al frecvenței proprii ν_0 .

Așa cum se observă și pe Figura IV-12, liniile unei benzi de oscilație se grupează în două ramuri:

- ramura P (ramura „negativă”) - ramura liniilor cu $\Delta J = -1$ (tranziții $J \rightarrow J-1$), pentru care $\nu^{(-)} < \nu_0$
- ramura R (ramura „pozitivă”) - ramura liniilor cu $\Delta J = +1$ (tranziții $J \rightarrow J+1$), pentru care $\nu^{(+)} > \nu_0$

În cazul benzii de oscilație $\underline{\nu=0} \rightarrow \underline{\nu'=1}$, frecvențele liniilor din cele două ramuri sunt

$$\begin{cases} \nu^{(-)} = \nu_0 - 2JhB_0 \\ \nu^{(+)} = \nu_0 + 2(J+1)hB_0 \end{cases} \quad (\text{IV-68})$$

De remarcat că linia corespunzătoare rezonanței $\nu=\nu_0$, care ar corespunde tranziției $J'=0 \rightarrow J''=0$, lipsește din spectru, fiind interzisă de regulile de selecție. Aceasta corespunde unei ramuri ipotetice, ramura Q ($\Delta J=0$).

Este interesant de remarcat că în cazul moleculelor care conțin atomi care au izotopi cu abundențe comparabile în natură, între liniile lor spectrale, există o mică diferență. Un exemplu tipic îl constituie molecula HCl. Atomul de clor are doi izotopi, $^{35}_{17}\text{Cl}$ și $^{37}_{17}\text{Cl}$. Frecvența proprie a moleculei biatomice depinde de masele atomilor prin intermediul masei reduse, μ , astfel încât frecvențele proprii și nivelurile energetice sunt puțin diferite pentru moleculele $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ și $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$. Spectrul IR al moleculei HCl este o suprapunere a spectrelor celor două molecule formate cu izotopi diferiți, iar acestea apar ușor decalate, așa cum se observă pe detaliul din Figura IV-14. În plus, intensitățile liniilor spectrale ale celor doi izotopi sunt într-un raport egal cu raportul abundențelor lor. Astfel, din spectrul moleculei HCl se pot determina abundențele (concentrațiile) izotopilor ^{35}Cl și ^{37}Cl și se poate calcula masa atomică medie a atomului Cl. Valoarea obținută prin prelucrarea experimentală a spectrului din figură este foarte apropiată de valoarea masei atomice din tabelul periodic (a se vedea Figura II-10).

De altfel, spectrul de oscilație- rotație al moleculei HCl constituie din nou exemplul ideal pentru demonstrația din acest paragraf, având toate caracteristicile prezentate de teorie. Spectrul prezentat ca exemplu în Figura IV-13 permite atât determinarea parametrilor legați de rotația moleculei, adică B_0 , I , R_0 , care au aceleași valori cu cele obținute la prelucrarea experimentală a spectrului de rotație din Figura IV-5, cât și a

parametrilor legați de oscilația moleculei, adică frecvența proprie ν_0 și constanta elastică a moleculei k .

Spectrele de oscilație- rotație ale moleculelor biatomice sunt, în general, spectre simple, pe care structura de rotație a benzilor de oscilație apare distinct, permițând determinări de tipul celor descrise pentru molecula HCl. Tabelul IV-1 prezintă ca exemplu constante de rotație și oscilație pentru unele molecule biatomice. Plecând de la măsurători de număr de undă se poate face conversia în alte mărimi care caracterizează radiația electromagnetică, și anume lungime de undă, frecvență și energie.

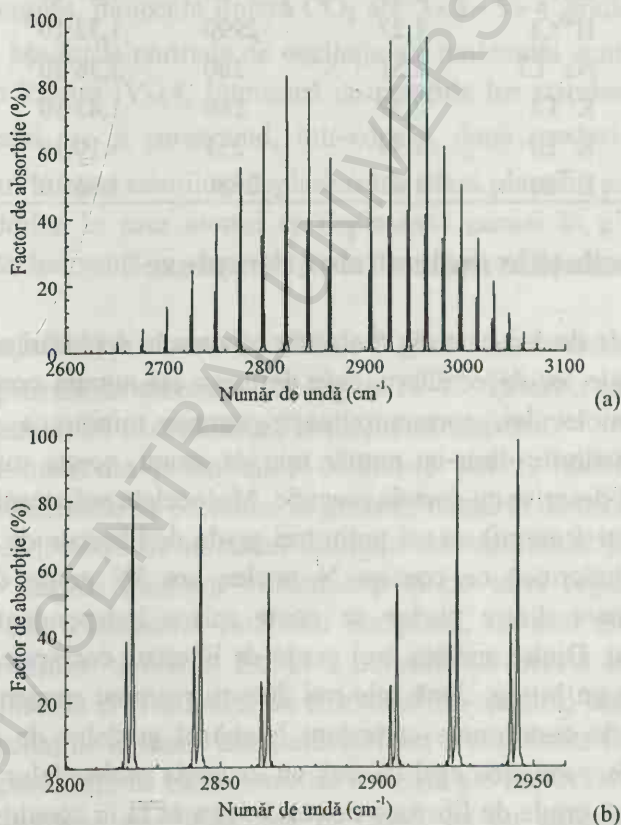


Figura IV-13 Spectrul de oscilație- rotație, înregistrat în intervalul 2600 - 3100 cm^{-1} , pentru vapori de HCl (a) și detaliu în intervalul spectral 2800 - 2960 cm^{-1} (b)

Tabel IV-1 Constante de rotație și oscilație pentru molecule biatomice

Molecula	R_0 (Å)	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	B_0 (eV)
H ₂	0,74	4395	$7,56 \cdot 10^{-3}$
HD	0,74	3817	$5,69 \cdot 10^{-3}$
D ₂	0,74	3118	$3,79 \cdot 10^{-3}$
Li ₂	2,67	351	$8,39 \cdot 10^{-5}$
N ₂	1,09	2360	$2,48 \cdot 10^{-4}$
O ₂	1,21	1580	$1,78 \cdot 10^{-4}$
LiH	1,60	1406	$9,27 \cdot 10^{-4}$
H ³⁵ Cl	1,27	2990	$1,32 \cdot 10^{-3}$
Na ³⁵ Cl	2,51	380	$2,36 \cdot 10^{-5}$
K ³⁵ Cl	2,79	280	$1,43 \cdot 10^{-5}$
K ⁷⁹ Br	2,94	231	$9,10 \cdot 10^{-6}$
H ⁷⁹ Br	1,41	2650	$1,06 \cdot 10^{-3}$

IV-3-6 Oscilațiile moleculelor complexe

Mișcările de oscilație din molecule constau în deplasări ale nucleelor față de pozițiile lor de echilibru, care definesc așa-numita configurație de echilibru a moleculei, corespunzătoare energiei minime a acesteia. În molecule constituite dintr-un număr mic de atomi, aceste mișcări pot fi identificate și descrise cu destulă precizie. Moleculele poliatomice (formate din cel puțin trei atomi) au cel puțin trei grade de libertate de oscilație. O moleculă poliatomică ce conține N nuclee are $3N$ grade de libertate, deoarece fiecare dintre nuclee se poate mișca independent în spațiul tridimensional. Dintre acestea, trei grade de libertate corespund translației moleculei, ca un întreg, după cele trei direcții reciproc perpendiculare ale unui sistem de coordonate cartezian. Numărul gradelor de libertate de rotație este de asemenea egal cu trei, cu excepția moleculelor liniare care au numai două grade de libertate de rotație (nu se ia în considerare rotația față de axa moleculei, deoarece energia de rotație este neglijabilă). Rezultă că o moleculă poliatomică cu N nuclee are $3N-5$ și, respectiv, $3N-6$ grade de libertate de oscilație, după cum este liniară sau nu, fapt care determină complexitatea mișcărilor de oscilație ale acestor molecule.

O moleculă poliatomică poate fi considerată ca un oscilator multiplu, a cărui mișcare de oscilație nu este armonică, dar se poate descompune într-o sumă de oscilații armonice, numite oscilații normale. Nucleele angajate în oscilațiile normale oscilează toate cu aceeași frecvență, care variază de la o oscilație normală la alta. Modurile normale de oscilație ale unei molecule se clasifică în două mari categorii: oscilații cu modificarea lungimii legăturilor, numite și oscilații de valență, care sunt, de fapt, oscilații de alungire-comprimare (în limba engleză „stretching”) și oscilații cu modificarea unghiurilor dintre legături, adică oscilații de deformare (în limba engleză „bending”).

De exemplu, molecula liniară CO_2 are $3 \times 3 - 5 = 4$ grade de libertate de oscilație. Modurile normale de oscilație ale moleculei sunt reprezentate schematic în Figura IV-14, împreună cu notațiile lor standard, ν_1 , ν_2 și ν_3 . Frecvenței ν_2 îi corespund, într-adevăr, două moduri de oscilație separate, unul în care atomii se deplasează în afara planului paginii (planul (x, z)), al doilea în care atomii se deplasează numai în planul paginii. Oscilațiile de frecvență ν_2 sunt degenerate, adică au aceeași frecvență și energie.

Molecula H_2O are numai $3 \times 3 - 6 = 3$ grade de libertate de oscilație, care sunt reprezentate schematic în Figura IV-15. În acest caz, centrul de masă al moleculei nu se deplasează în timpul oscilațiilor.

Pentru molecule poliatomice complexe pot fi identificate foarte multe moduri normale de oscilație. În general, numărul de oscilații normale independente depinde de numărul atomilor din moleculă și de simetria acesteia, de masele atomilor constituenți și de tăria legăturilor dintre aceștia. Cu cât o moleculă este mai complexă, cu atât este mai mare numărul oscilațiilor normale. Există o dependență directă între structura moleculei, simetria ei și numărul de frecvențe din spectrul său de oscilație. Mai mult, oscilațiile normale ale moleculei pot fi clasificate după modul în care se comportă față de elementele de simetrie ale moleculei (axe, plane, puncte). O oscilație este simetrică în raport cu un anumit element de simetrie dacă aceasta conservă elementul în timpul oscilației și este antisimetrică dacă nu îl conservă.

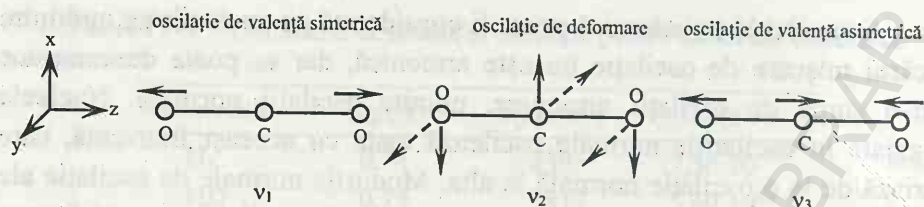


Figura IV-14 Modurile normale de oscilație în molecula CO_2



Figura IV-15 Modurile normale de oscilație în molecula H_2O

Un interes deosebit îl prezintă și clasificarea oscilațiilor după gradul lor de localizare. În afară de oscilația moleculei ca un întreg (oscilații nelocalizate) pot exista și oscilații ale diferitelor părți constituente ale moleculei, precum și oscilații localizate pe anumite legături sau unghiuri dintre legături.

Pentru molecule complexe, în special, cele cu simetrie redusă, există un număr foarte mare de oscilații normale de aceeași simetrie, ceea ce face deosebit de dificilă analiza completă a acestora. Experiența arată însă că anumite grupări funcționale au benzi de absorbție aproximativ la aceleași frecvențe caracteristice, numite frecvențe de grup, indiferent de restul moleculei care conține acea grupare funcțională. De exemplu, gruparea carbonil $\text{C}=\text{O}$ din molecula de dimetilketonă (acetonă) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ are aproape aceeași frecvență de oscilație ca în molecula de dietilketonă $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$. Tabelul IV-2 prezintă ca exemple câteva frecvențe caracteristice ale unor grupări funcționale, în unități de număr de undă, care pot fi utilizate pentru a detecta prezența acestor grupări în molecule organice complexe.

Existența frecvențelor de grup, relativ insensibile la natura restului moleculei care conține gruparea funcțională, este proprietatea care stă la baza tehnicii experimentale care se ocupă cu studiul spectrelor de oscilație (sau oscilație- rotație) ale moleculelor. Această tehnică este *spectroscopia*

în infraroșu (IR). Spectroscopia IR este o metodă de largă răspândire între tehnicile actuale de studiu al moleculelor. Spectrele IR ale moleculelor, datorită elementelor legate de mișcarea nucleelor, pot furniza informații despre structura și dinamica moleculară. Intervalul spectral studiat este situat, în general, între 100 – 4000 cm⁻¹.

Tabel IV-2 Frecvențe caracteristice de oscilație ale unor grupări funcționale

Grupare	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)
O-H (fără alt H)	3650-3600
N-H	3500-3200
=C-H	3100-3000
C-H	2790-2850
C=N	2273-2200
C=C-H	2260-2100
C=C	1680-1620
C-O	1780-1660
C-F	1400-1000
C-C	1250-700
C-Cl	800-600

IV-3-7 Spectrul Raman

Unul dintre fenomenele fizice interesante, care oferă informații cu privire la stările cuantice ale moleculelor este *efectul Raman*, numit astfel după fizicianul care l-a descoperit experimental în 1928.

Dacă asupra unei substanțe se trimite o radiație monocromatică, de frecvență arbitrară ν , aparținând domeniului vizibil, această radiație este difuzată în toate direcțiile. Experimental s-a dovedit că este posibil ca în componența spectrală a radiației împrăștiate, în afară de linia având aceeași frecvență ν cu cea a radiației incidente și care are cea mai mare intensitate, să se găsească și linii mai slabe, având frecvență diferită ν' , situate de o parte și de alta a liniei radiației incidente, descrise prin relația

$$\nu' = \nu \pm \Delta\nu \quad (IV-69)$$

La modificarea frecvenței radiației incidente, deplasarea $\Delta\nu$ rămâne aceeași, fiind o caracteristică a moleculelor difuzante. Acest spectru de împrăștiere a radiației, situat în vizibil, este *spectrul Raman*, iar fenomenul se numește *efect Raman* sau *difuzie combinată a luminii*.

Acest efect este diferit de alte procese de interacțiune a radiației cu substanța. La difuzia simplă (difuzia Rayleigh), frecvența radiației difuzate este aceeași cu cea a radiației incidente, iar în procesul de fluorescență, trebuie ca frecvența radiației incidente să coincidă cu una din frecvențele de absorbție caracteristice ale moleculelor. Fluorescența este un fenomen de rezonanță în care molecula efectuează o tranziție pe o stare excitată, iar după un interval de timp scurt, reemite radiație cu frecvență diferită. În cazul efectului Raman, frecvența radiației difuzate este, de asemenea, diferită de cea a radiației incidente, însă frecvența radiației incidente este arbitrară, nefiind legată de frecvențele caracteristice ale moleculelor difuzante.

Explicația clasică a spectrului Raman se bazează pe modulația amplitudinii radiației incidente datorită oscilațiilor și/sau rotațiilor în moleculele din substanță, care modifică periodic polarizabilitatea acestora. O moleculă se polarizează sub acțiunea câmpului oscilant al radiației incidente, dipolul indus oscilând sincron și în fază cu câmpul inductor. Momentul electric de dipol indus este

$$p_i = \alpha \mathcal{E} = \alpha \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (\text{IV-70})$$

unde $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t)$ este intensitatea câmpului electric al radiației incidente, α polarizabilitatea, iar ν frecvența (a se vedea Capitolul V pentru discuția asupra momentului de dipol al moleculei).

Efectul oscilației acestui dipol indus este difuzia simplă, radiația împrăștiată având aceeași frecvență ν cu cea a radiației incidente. Dacă însă atomii (sau mai exact nucleele din moleculă) efectuează în același timp o mișcare cu frecvența caracteristică $\nu_{v,J}$ (notația este generală pentru oscilație și/sau rotație), atunci polarizabilitatea moleculei variază periodic cu frecvența $\nu_{v,J}$, fiind descrisă de

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{v,J} \sin(2\pi\nu_{v,J} t) \quad (\text{IV-71})$$

Această oscilație modulează radiația incidentă, momentul de dipol indus fiind

$$p_i = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t) + \alpha_{\nu,J} \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \sin(2\pi\nu_{\nu,J} t) \quad (\text{IV-72})$$

de unde

$$p_i = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \alpha_{\nu,J} \mathcal{E}_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{\nu,J})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{\nu,J})t] \quad (\text{IV-73})$$

Primul termen corespunde radiației difuzate cu aceeași frecvență ν ca a radiației incidente (radiație Rayleigh), iar următorii indică apariția radiației cu frecvența

$$\nu' = \nu \pm \nu_{\nu,J} \quad (\text{IV-74})$$

Aceste linii se așază simetric de o parte și de alta a liniei cu frecvența ν , fiind numite în spectroscopie și *linii satelit*.

Din punct de vedere cuantic, spectrul Raman se interpretează printr-un proces de absorbție și emisie a fotonilor radiației incidente, în care molecula trece din starea inițială în cea finală prin intermediul unui nivel virtual. Moleculele din substanța care difuzează radiația de frecvență ν se găsesc pe diferite niveluri de oscilație și rotație (ν, J). În procesul de difuzie poate avea loc tranziția moleculei între două astfel de stări, (ν', J') și (ν'', J''), prin excitare sau dezexcitare (Figura IV-16). Legea conservării energiei, într-un proces de difuzie combinată, cere ca

$$\begin{aligned} h\nu_d + E_{\nu',J'} &= h\nu + E_{\nu'',J''} \\ \text{sau} \\ h\nu_d + E_{\nu'',J''} &= h\nu + E_{\nu',J'} \end{aligned} \quad (\text{IV-75})$$

unde ν_d este frecvența radiației difuzate. Știind că

$$\nu_{\nu,J} = \frac{E_{\nu'',J''} - E_{\nu',J'}}{h} \quad (\text{IV-76})$$

rezultă

$$\nu_d = \nu \pm \nu_{\nu,J} \quad (\text{IV-77})$$

Această relație poate fi interpretată prin introducerea unui nivel virtual, ca în reprezentarea din Figura IV-16.

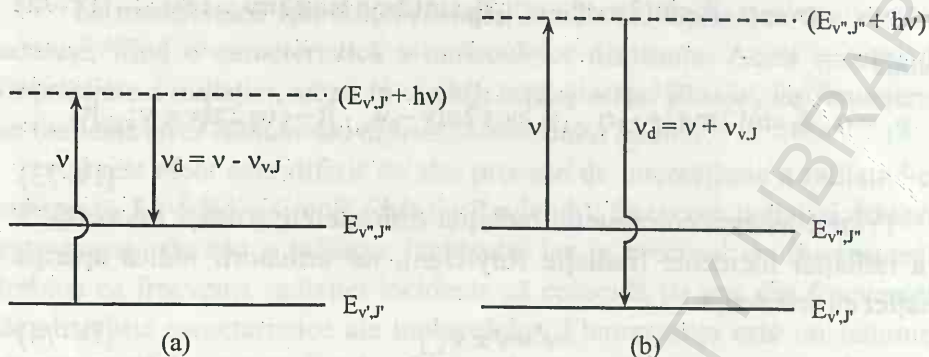


Figura IV-16 Diagrama energetică a nivelurilor implicate în obținerea liniilor Raman, cu frecvență mai mică (a) și mai mare (b) decât cea a radiației incidente ν

Tranzițiile între nivelurile reprezentate, inclusiv cel virtual, adică $(\nu', J') \rightarrow \text{nivel virtual} \rightarrow (\nu'', J'')$ sau $(\nu'', J'') \rightarrow \text{nivel virtual} \rightarrow (\nu', J')$, trebuie să respecte regulile de selecție, fapt confirmat experimental.

Măsurătorile arată că în cazul frecvențelor caracteristice de rotație ν_J , liniile spectrului de rotație corespund regulii de selecție $\Delta J = \pm 1$, pe când liniile spectrului Raman sunt deplasate cu valori care corespund unor tranziții între niveluri de rotație ale moleculei cu $\Delta J = \pm 2$. Într-adevăr, dacă se consideră că molecula se găsește inițial pe un nivel de rotație J' , nivelul virtual trebuie să corespundă, pentru ca tranziția să fie permisă, unui $J_{\text{virtual}} = J' \pm 1$. Tranziția pe starea finală J'' este permisă apoi numai dacă $J'' = J_{\text{virtual}} \pm 1$, de unde rezultă $\Delta J = J'' - J' = 0, \pm 2$. $\Delta J = 0$ corespunde unei linii cu frecvența egală cu cea a radiației incidente, adică difuziei Rayleigh, iar $\Delta J = \pm 2$ corespunde difuziei Raman. Efectul este ilustrat schematic pe diagrama nivelurilor de rotație din Figura IV-17.

În cazul efectului Raman, în care intervin niveluri de oscilație ale moleculei, se constată că deplasarea $\Delta \nu$ a liniilor Raman corespunde unor frecvențe caracteristice de oscilație ν_v , sau de oscilație-rotatie $\nu_{v,J}$, care se obțin și în spectrele IR ale moleculelor, însă nu întotdeauna liniile cele mai intense într-un caz (IR) sunt cele mai intense și în celălalt caz (Raman). Există chiar frecvențe cazuri când anumite frecvențe proprii ale

moleculei apar în spectrul IR și lipsesc în spectrul Raman, sau invers. Acest lucru este explicabil dacă ținem seama că spectrul de oscilație- rotație din IR se datorează momentului electric de dipol permanent al moleculei, pe când spectrul Raman se datorează momentului electric de dipol indus. Când anumite mișcări din moleculă influențează numai unul din cele două momente de dipol, frecvențele caracteristice apar fie numai în spectrul IR, fie numai în spectrul Raman.

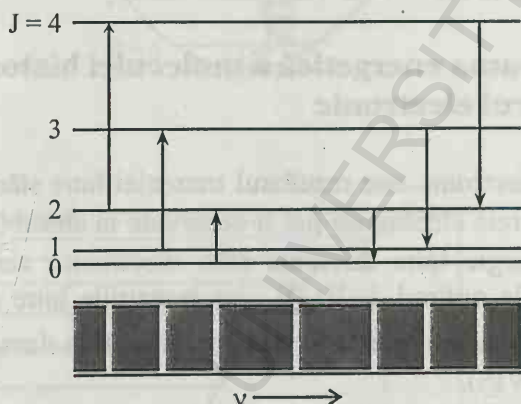


Figura IV-17 Diagrama nivelurilor de rotație ale moleculei biatomice și a tranzițiilor care conduc la obținerea liniilor spectrului Raman, de o parte și de alta a liniei de difuzie Rayleigh

Un exemplu al utilității spectrelor Raman îl constituie moleculele biatomice cu nuclee identice, cum sunt O_2 și N_2 . Pentru astfel de molecule nu pot fi observate direct spectre de rotație sau de oscilație- rotație, deoarece acestea nu au moment electric de dipol permanent. Poate fi obținut, în schimb, un spectru corelat cu oscilația sau rotația în aceste molecule prin difuzie Raman, deoarece interacțiunea radiației cu moleculele conduce la polarizarea acestora prin inducerea unui moment electric de dipol. Existența unui moment electric de dipol indus conduce la absorbția și emisia de radiație corespunzătoare mișcărilor de rotație și oscilație în moleculă. Desigur, în cazul unei tranziții electronice în O_2 sau N_2 , structura fină a spectrului electronic este direct legată de elementele de rotație și oscilație ale moleculei, însă un astfel de spectru se situează în

UV-VIS, iar detaliile structurii fine nu pot fi identificate, în general, cu precizie suficientă. Este interesant de notat că, istoric, prima determinare experimentală a momentului de inerție al moleculei N_2 a fost făcută din spectrul Raman al acesteia.

IV-4 SPECTRUL ELECTRONIC AL MOLECULEI BIATOMICE

IV-4-1 Diagrama energetică a moleculei biatomice și spectrul electronic

Spectrul electronic este rezultatul tranziției între stări electronice ale moleculei. Spectrele electronice pot fi observate în absorbție sau în emisie. Separația în energie între diferitele stări electronice ale unei molecule biatomice este de ordinul 1–10 eV, iar tranzițiile între stări electronice conduc la absorbția sau emisia de radiație situată în domeniul vizibil sau ultraviolet (UV-VIS).

Pentru fiecare din stările electronice, corespunzătoare diferitelor configurații electronice, dependența energiei moleculei de distanța de separare internucleară este diferită. Deoarece atomii sunt mai slab legați în stările excitate ale moleculei, curbele care reprezintă energia potențială a moleculei în funcție de distanța internucleară devin din ce în ce mai puțin „adânci” (corespund unei energii de legătură mai mici) și mai largi, adică distanța internucleară de echilibru crește pe măsură ce energia stării electronice crește, așa cum arată reprezentarea din Figura IV-18, pe care sunt figurate două stări electronice, notate prin energiile electronice corespunzătoare E'_e și E''_e .

Fiecare nivel electronic E_e are propriul ansamblu de niveluri de oscilație $v=0,1,2,\dots$, iar fiecare nivel de oscilație E_v are propriul ansamblu de niveluri de rotație $J=0,1,2,\dots$, astfel încât în fiecare stare electronică, molecula se poate afla pe diferite niveluri de oscilație E_v și diferite niveluri de rotație E_J (Figura IV-18).

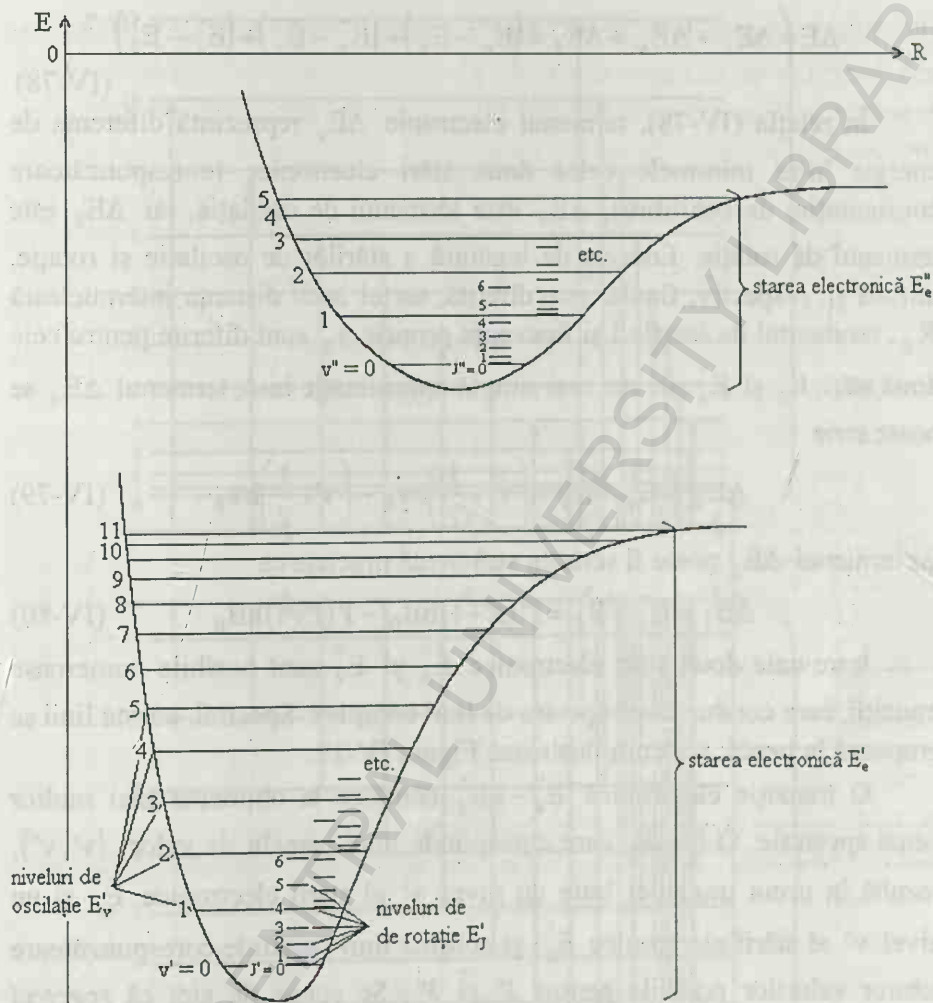


Figura IV-18 Energia moleculei biatomice în funcție de distanța de separare internucleară, pentru două stări electronice ale acesteia

Tranzițiile între niveluri electronice conduc la modificarea tuturor celor trei forme de energie, iar variația energiei totale a moleculei, în ipoteza neglijării interacțiunilor între diferitele tipuri de mișcări, este descrisă de

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_v + \Delta E_J = (E_c'' - E_c') + (E_v'' - E_v') + (E_J'' - E_J') \quad (\text{IV-78})$$

În relația (IV-78), termenul electronic ΔE_c reprezintă diferența de energie între minimele celor două stări electronice (corespunzătoare configurației de echilibru), ΔE_v este termenul de oscilație, iar ΔE_J este termenul de rotație. Energia de legătură a stărilor de oscilație și rotație, inițială și, respectiv, finală, este diferită, astfel încât distanța internucleară R_0 , momentul de inerție I și frecvența proprie ν_0 sunt diferite pentru cele două stări E_c' și E_c'' . În cea mai simplă aproximație însă, termenul ΔE_v se poate scrie

$$\Delta E_v = E_v'' - E_v' = \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (\text{IV-79})$$

iar termenul ΔE_J poate fi scris cu suficientă precizie ca

$$\Delta E_J = E_J'' - E_J' = J''(J''+1)hB_0 - J'(J'+1)hB_0 \quad (\text{IV-80})$$

Între cele două stări electronice E_c' și E_c'' sunt posibile numeroase tranziții, care conduc la un spectru de linii complex. Spectral, aceste linii se grupează în benzi, așa cum ilustrează Figura IV-19.

O tranziție electronică $E_c' \rightarrow E_c''$ conduce la obținerea mai multor benzi spectrale. O bandă, care corespunde unei perechi de valori (ν', ν'') , rezultă în urma tranziției între un nivel ν' al stării electronice E_c' și un nivel ν'' al stării electronice E_c'' , și conține linii spectrale corespunzătoare tuturor valorilor posibile pentru J' și J'' . Se spune de aici că *spectrul electronic al moleculei este spectru de bandă*.

Spectrul electronic și spectrul de oscilație-rotatie sunt asemănătoare, în sensul că tranzițiile au loc, pentru ambele, între nivelurile de rotație J' ale unui nivel de oscilație ν' și nivelurile de rotație J'' ale altui nivel de oscilație ν'' , numai că în cazul spectrului de oscilație-rotatie este vorba de niveluri de oscilație ale unei aceleiași stări electronice, adică tranziții de tipul $(E_c, \nu', J') \rightarrow (E_c, \nu'', J'')$, în timp ce în cazul spectrului electronic nivelurile ν' și ν'' aparțin a două stări electronice diferite, adică tranziții $(E_c', \nu', J') \rightarrow (E_c'', \nu'', J'')$.

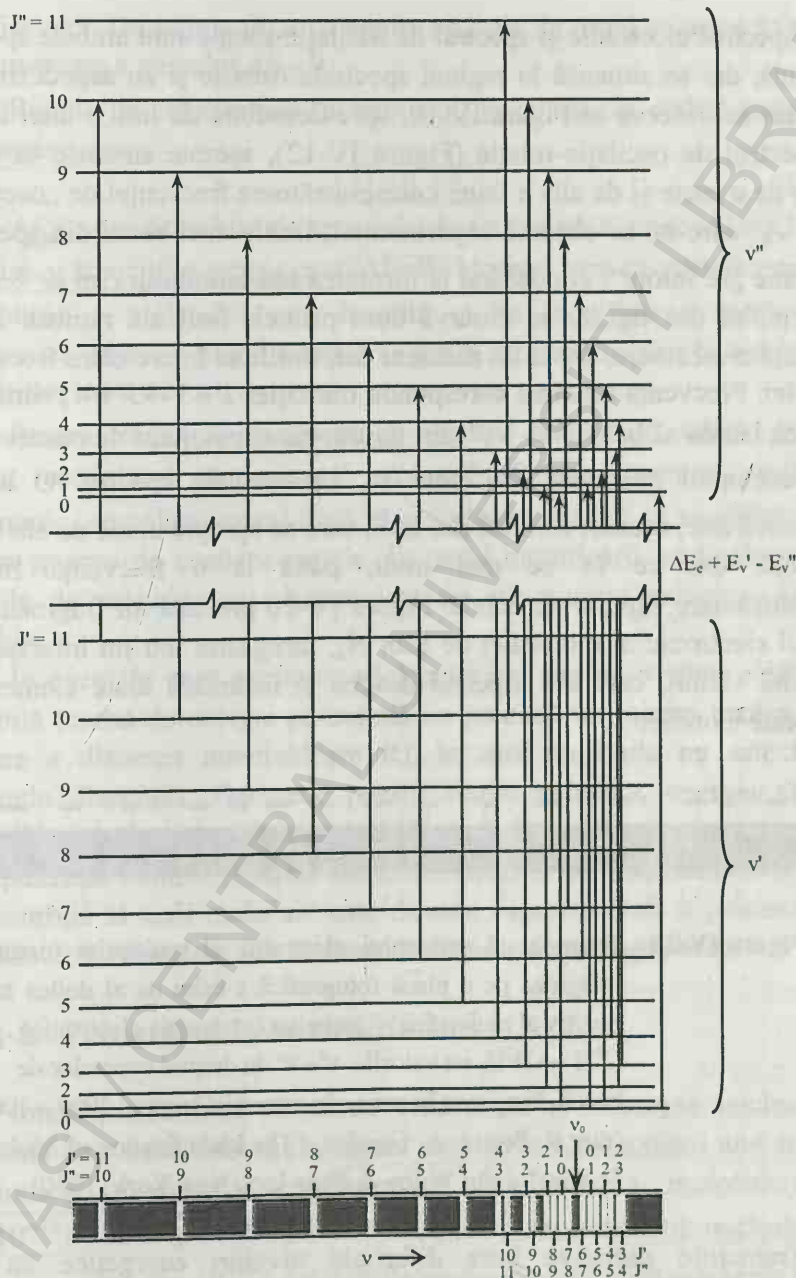


Figura IV-19 Diagrama nivelurilor energetice și tranzițiilor care conduc la formarea unei benzi în spectrul electronic

Spectrul electronic și spectrul de oscilație- rotație sunt ambele spectre de bandă, dar se situează în regiuni spectrale diferite și au aspect diferit. Așa cum se observă în Figura IV-19, spre deosebire de liniile unei benzi din spectrul de oscilație- rotație (Figura IV-12), așezate simetric în două ramuri de o parte și de alta a liniei corespunzătoare frecvenței de „oscilație pură” ν_0 , care nu se observă experimental, liniile unei benzi din spectrul electronic „se întorc”, conducând la formarea așa-numitului *cap de bandă*. În exemplul din figură, se observă cum primele linii ale ramurii R au frecvență crescătoare, dar la un moment dat, liniile se întorc către frecvențe mai mici. Frecvența maximă corespunde tranziției $J'=3 \rightarrow J''=4$, care este capul de bandă al benzii $\nu' \rightarrow \nu''$ din figură. Este important de observat că și în exemplul prezentat, frecvența ν_0 lipsește din spectru. O bandă electronică este, așadar, formată din linii, care se apropie unele de altele, în frecvență, din ce în ce mai mult, până la o frecvență limită, corespunzătoare capului de bandă. Figura IV-20 prezintă un fragment din spectrul electronic al moleculei de azot N_2 , înregistrat într-un interval din domeniul vizibil, care are aspectul descris și ilustrează toate elementele enumerate teoretic.

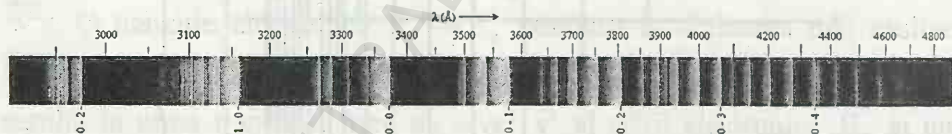


Figura IV-20 Exemplu al spectrului electronic al moleculei biatomice: imaginea pe o placă fotografică a celui de al doilea sistem pozitiv al moleculei N_2 , rezultat la tranziția electronică $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$, cu valorile $\nu' - \nu''$ în dreptul capetelor de bandă, înregistrat în emisie în intervalul spectral 2900 – 4900 Å (din: R. Pearse, A. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", John Wiley & Sons Inc., New York, 1950)

Tranzițiile radiative între diferitele niveluri energetice au loc conform regulilor de selecție. Există reguli de selecție pentru numerele cuantice care caracterizează termenul electronic E_e , care însă nu vor fi

descrise aici. De reținut doar că pentru radiația de dipol se respectă regula de conservare a spinului $\Delta S = 0$.

Regula de selecție pentru termenul de rotație, în cadrul tranzițiilor electronice, este

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (IV-81)$$

Aici, spre deosebire de spectrele de rotație pură, unde $\Delta J = \pm 1$, sunt permise și tranzițiile pentru care $\Delta J = 0$. Motivul este că schimbarea stării de rotație a moleculei este însoțită și de modificarea configurației electronice, ceea ce elimină constrângerile care conduceau la interzicerea tranzițiilor $\Delta J = 0$.

Pentru tranzițiile de oscilație, regulile cunoscute, adică $\Delta v = \pm 1$ pentru oscilatorul armonic și $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ pentru oscilatorul anarmonic, se aplică numai dacă starea electronică nu se modifică, adică pentru spectre de oscilație-rotatie. În cazul modificării stării electronice, regulile de selecție sunt determinate de așa-numitul principiu Franck-Condon.

În cazul în care excitarea moleculei are loc pe o stare electronică instabilă (curba de energie potențială nu prezintă un minim pentru nici o valoare a distanței internucleare R), în care molecula nu este legată, molecula disociază. Deoarece pentru stările nelegate, energia nu este cuantificată, ci poate lua valori într-un interval continuu, spectrul corespunzător conține o bandă continuă. Apariția unui continuu în spectrul de absorbție al unei molecule este dovada experimentală a procesului de fotodisociere (disociere sub acțiunea radiației electromagnetice).

IV-4-2 Principiul Franck-Condon

Interacțiunea între mișcarea electronică și mișcarea nucleelor în moleculă este slabă. Mai mult, durata caracteristică efectuării unei tranziții electronice (modificării configurației electronice a moleculei) este $\Delta t \sim 10^{-16} \text{ s}$, în timp ce durata caracteristică pentru oscilația nucleelor este mult mai mare, $\Delta t \sim 10^{-13} \text{ s}$ (mișcările nucleelor sunt mult mai lente față de mișcările electronilor). În aceste condiții, distanța internucleară rămâne aproape aceeași în timpul unei tranziții electronice, astfel încât

reprezentarea unei tranziții electronice, pe diagrama din Figura IV-21, care conține variația energiei moleculei în funcție de distanța internucleară R , se face corect printr-o *linie verticală*, aceasta însemnând o linie asociată unui R constant. Pentru simplitate pe diagramă nu mai sunt figurate nivelurile de rotație. Așadar, deoarece în timpul unei tranziții electronice nucleele practic nu își modifică poziția și viteza, tranzițiile între niveluri se reprezintă corect pe diagrama nivelurilor energetice prin linii verticale.

Se poate face următorul raționament. Dacă starea electronică inferioară corespunde unui $v'=0$, atunci densitatea de probabilitate a oscilatorului are valori mari numai în vecinătatea lui R_0 , iar o tranziție electronică pe starea electronică superioară duce molecula aproximativ în punctul P de pe curba de energie potențială din Figura IV-21. Acest punct corespunde unui $v''=3$ de pe starea electronică superioară. Este important de observat că în ambele stări (între care are loc tranziția), în interpretarea clasică, nucleele au o energie cinetică mică. În starea inițială, energia cinetică este mică, deoarece $v'=0$, iar în starea finală, deoarece P corespunde poziției extreme de oscilație pentru $v''=3$, punct în care viteza oscilatorului este zero. Astfel este îndeplinită condiția ca viteza relativă a nucleelor să fie aproximativ aceeași în ambele stări în timpul tranziției, pentru ca mișcarea nucleelor să se poată „adapta” rapid noilor condiții determinate de distribuția electronică. Tranzițiile pentru care sunt îndeplinite aceste condiții au cea mai mare probabilitate de realizare.

În tratarea cuantică, se obțin aceleași rezultate, deoarece în starea fundamentală a oscilatorului, care este $v'=0$, funcția de undă are amplitudine maximă în punctul corespunzător echilibrului, adică $R=R_0$, în timp ce pentru stările superioare, cum este $v''=3$, funcția de undă are amplitudine maximă către punctele extreme ale oscilației. Deoarece integrala din expresia elementului de matrice al momentului de dipol, dată de relația (I-15), care determină intensitatea relativă a liniei spectrale, sau regulile de selecție, conține produsul dintre funcțiile de undă ale stărilor superioară și inferioară, intensitatea va fi mare numai atunci când cele două funcții de undă se suprapun semnificativ. În general, tranzițiile cele mai probabile au loc, din punct de vedere clasic, între stările cărora le corespunde aceeași distanță internucleară și pentru care nucleele se găsesc

în punctele extreme ale oscilației. Figura IV-21 ilustrează, ca exemple, prin linii verticale, tranzițiile $v'=6 \rightarrow v''=0$, $v'=2 \rightarrow v''=1$ și $v'=9 \rightarrow v''=1$. Tranzițiile sunt figurate în absorbție, dar pot avea loc și în emisie.

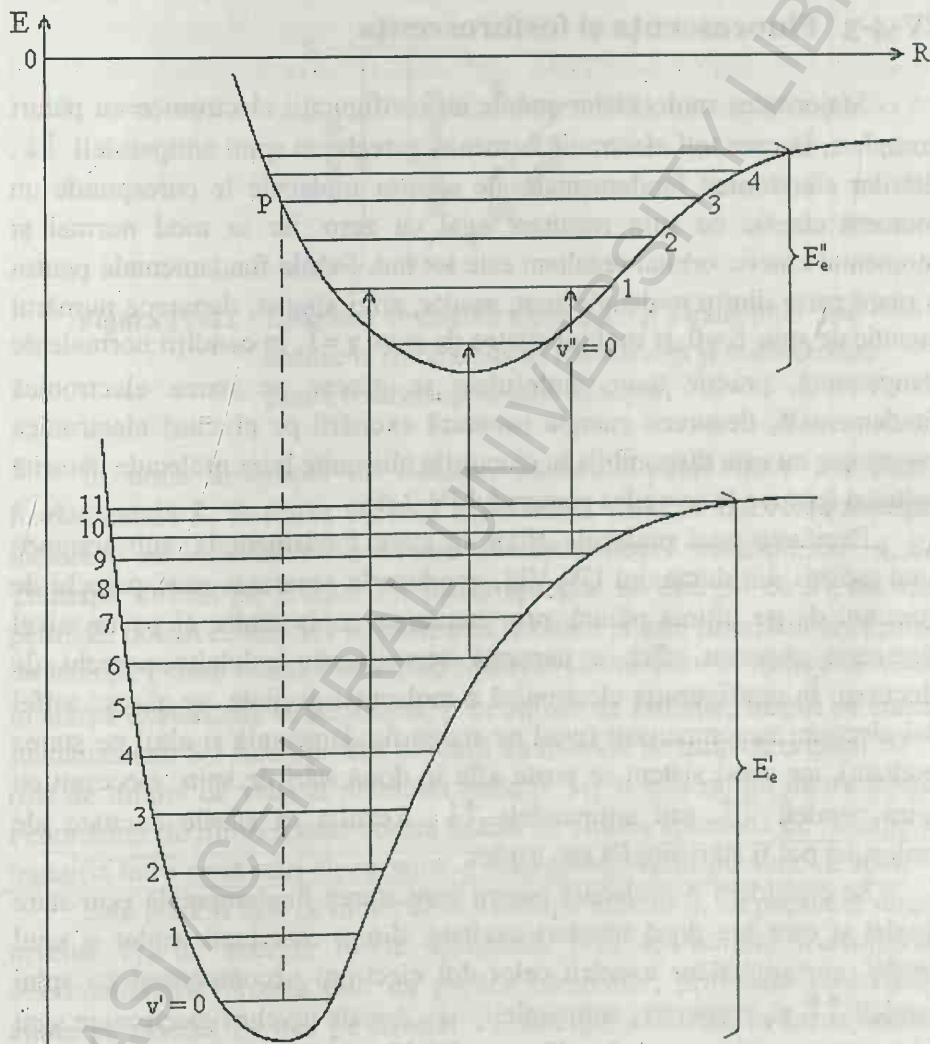


Figura IV-21 Tranziții între niveluri de oscilație a două stări electronice ale moleculei biatomice, care ilustrează principiul Franck-Condon

Aceste reguli au fost deduse de Franck utilizând argumente clasice, după care Condon le-a demonstrat folosind tratarea cuantică, fiind cunoscute sub denumirea de *principiul Franck-Condon*.

IV-4-3 Fluorescența și fosforescența

Majoritatea moleculelor stabile au configurații electronice cu pături complete, în care toți electronii formează perechi cu spini antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Stărilor electronice fundamentale ale acestor molecule le corespunde un moment cinetic de spin rezultat egal cu zero, iar în mod normal și momentul cinetic orbital rezultat este tot nul. Stările fundamentale pentru o mare parte dintre molecule sunt, așadar, stări singlet, deoarece numărul cuantic de spin $S=0$ și multiplicitatea de spin $\chi=1$. În condiții normale de temperatură, practic toate moleculele se găsesc pe starea electronică fundamentală, deoarece energia necesară excitării pe niveluri electronice superioare nu este disponibilă în ciocnirile obișnuite între molecule datorită agitației termice (a se vedea paragraful IV-2-4).

Excitarea unei molecule aflate în stare fundamentală, sub acțiunea unei radiații din domeniul UV-VIS, conduce la separarea unei perechi de electroni de pe ultima pătură, prin excitarea unuia dintre ei pe un nivel electronic superior, fără a perturba semnificativ celelalte perechi de electroni. În configurația electronică a moleculei excitate, se găsesc astfel doi electroni necompensați (unul pe starea fundamentală și altul pe starea excitată), iar acest sistem se poate afla în două stări de spin, electroni cu spini paraleli $\uparrow\uparrow$ sau antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Rezultă că stările excitate ale moleculei pot fi stări singlet sau triplet.

Se consideră o moleculă pentru care starea fundamentală este stare singlet și care are două niveluri excitate, dintre care unul triplet și unul singlet, corespunzător așezării celor doi electroni necompensați cu spini paraleli $\uparrow\uparrow$ și, respectiv, antiparaleli $\uparrow\downarrow$. Aceste niveluri electronice sunt reprezentate schematic în Figura IV-22, în care S_0 este starea fundamentală, S_1 starea excitată singlet și T_1 starea excitată triplet. Cele două niveluri, de multiplicitate de spin diferită, au energii foarte apropiate, însă în acord cu regula lui Hund nivelul triplet T_1 are o energie de legătură puțin mai mare decât nivelul singlet S_1 , aflându-se mai jos decât acesta pe

diagrama energetică (vezi diagrama nivelurilor energetice ale atomul de heliu din Figura II-3). Aceste niveluri electronice au fiecare o structură fină asociată cu mișcările de oscilație și rotație din moleculă, conform descrierii din paragrafele precedente, însă pentru simplitate nu este reprezentată.

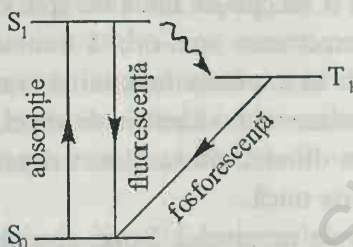


Figura IV-22 Diagrama nivelurilor electronice și a tranzițiilor care conduc la fenomenele de fluorescență și fosforescență pentru o substanță în stare de vapori

În urma absorbției de radiație, molecula poate trece din starea fundamentală S_0 în starea excitată S_1 , condiția fiind ca frecvența radiației incidente să coincidă cu frecvența corespunzătoare tranziției $S_0 \rightarrow S_1$. Tranziția directă pe nivelul T_1 , foarte apropiat ca energie de S_1 , nu este permisă, deoarece implică modificarea spinului și este interzisă de regulile de selecție pentru radiația de dipol, conform cărora $\Delta S = 0$. Molecula aflată în starea excitată S_1 se dezexcită, prin emisie de radiație, înapoi pe starea fundamentală S_0 . Acest proces durează un interval de timp de ordinul 10^{-8} s (dat de timpul de viață al nivelului radiativ S_1) și este numit *fluorescență*. Fenomenul de *fluorescență* constă așadar în emisia spontană de radiație la tranziția între două stări electronice, având aceeași multiplicitate de spin.

Este posibil însă ca moleculele aflate pe nivelul S_1 să populeze direct nivelul T_1 , de energie foarte apropiată, prin așa-numite *tranziții de intercombinare*. Acesta este un proces neradiativ, prin care moleculele aflate pe nivelul S_1 trec pe nivelul T_1 . Energia eliberată în urma acestei tranziții conduce la excitarea stărilor de oscilație și rotație ale nivelului T_1 . Moleculele ajunse pe nivelul T_1 nu pot reveni decât pe nivelul fundamental S_0 . Tranziția radiativă $T_1 \rightarrow S_0$ este interzisă de regulile de selecție pentru radiația de dipol. Astfel de tranziții nu sunt însă niciodată absolut interzise,

există întotdeauna o probabilitate de realizare a acestora diferită de zero, datorită interacțiunii spin-orbită. Regula $\Delta S=0$ este valabilă numai în cazul neglijării interacțiunii spin-orbită, când funcția de undă totală se scrie ca produs între o funcție de undă orbitală, care depinde numai de variabilele de poziție și o funcție de undă de spin care depinde numai de variabilele de spin. Interacțiunea spin-orbită trebuie introdusă sub forma unui termen de corecție în expresia funcției de undă totale, astfel încât componentele matricii momentului electric de dipol, la tranziția între stări cu multiplicitate de spin diferită, nu mai sunt riguros nule. Probabilitatea de tranziție este însă foarte mică.

Tranziția radiativă de pe nivelul T_1 pe nivelul fundamental S_0 poate așadar avea loc, dar, probabilitatea de tranziție fiind foarte mică, procesul este foarte lent, intervalul de timp în care se realizează ajungând chiar de ordinul secundelor. Acest proces de emisie „întârziată“ se numește *fosforescență*.

Un număr mare de procese chimice este direct legat de timpul lung de viață al moleculelor aflate în stări triplet de tipul celor descrise mai sus. Stările triplet de pe care dezexcitarea nu se poate face decât pe stări singlet (cazul sistemelor atomice pentru care prima stare excitată după nivelul fundamental singlet este o stare triplet) sunt stări metastabile. Moleculele aflate pe astfel de stări, cu timp de viață lung în comparație cu timpul necesar, de exemplu, pentru ciocniri între molecule iau parte la reacții chimice remarcabile.

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

- IV-1. Scrieți, într-o formă simplă, energia totală a unei molecule în aproximația de ordin zero și în aproximația de ordinul întâi. Ce efect credeți că au termenii suplimentari, din a doua expresie, asupra diagramei nivelurilor energetice ale moleculei?
- IV-2. Care este semnificația fizică a faptului că nivelurile energetice ale unui rotator plan rigid sunt degenerate?

- IV-3. Explicați cum este legată valoarea finită a energiei de zero (în sensul $E_0 \neq 0$) de principiul de incertitudine.
- IV-4. Care dintre următoarele molecule are spectru de rotație pură:
 H_2 , H_2O , H_2O_2 , CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , HCl , NH_3 ?
- IV-5. Ce efect are creșterea momentului cinetic de rotație pentru stări de rotație din ce în ce mai înalte ale moleculei biatomice asupra energiei de oscilație a moleculei?
- IV-6. Ce efect are creșterea distanței internucleare în molecula biatomică datorită oscilației sale (curba de energie potențială este asimetrică) asupra energiei nivelurilor de rotație ale moleculei?
- IV-7. Energia nivelului fundamental de oscilație în molecula HCl este de aproximativ zece ori mai mare decât în molecula $NaCl$. Demonstrați că această afirmație este plauzibilă, luând în considerație factorii de care depinde energia menționată.
- IV-8. Cum sunt influențate spectrele moleculelor de prezența izotopilor?
- IV-9. Explicați de ce diferența de energie între nivelurile de oscilație este mai mică într-o stare electronică excitată decât în starea electronică fundamentală (a se vedea Figura IV-18). Explicați același efect pentru nivelurile de rotație.
- IV-10. a) Arătați că, dacă D_e este energia de disociere a unei molecule biatomice, fracția de molecule care disociază la temperatura T este $e^{-D_e / KT}$.
 b) S-a demonstrat experimental (din studii de difracție cu fascicule de electroni) că, odată cu creșterea temperaturii T , se mărește și distanța de separație internucleară. Explicați care sunt consecințele acestui efect asupra formei curbei de energie potențială și a rezultatului de la punctul a).

- IV-11. Explicați de ce aerul este transparent în regiunea vizibilă a spectrului electromagnetic, plecând de la faptul că primul nivel electronic excitat în moleculele O_2 și N_2 este situat la aproximativ 3 eV deasupra nivelului fundamental.
- IV-12. Câte grade de libertate de rotație are o moleculă poliatomică cu N atomi? Dar de translație? Dar de oscilație? Explicați.
- IV-13. Dacă spectrul Raman de rotație se datorează momentului de dipol indus, cum puteți explica regula de selecție $\Delta J = \pm 2$ în loc de $\Delta J = \pm 1$?
- IV-14. Selectați care dintre următoarele tranziții se regăsesc pe spectrul IR al unei molecule biatomice, respectiv pe spectrul Raman:
a) $J' = 0 \rightarrow J'' = 1$, b) $J' = 0 \rightarrow J'' = 2$, c) $J' = 3 \rightarrow J'' = 1$,
d) $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$, e) $v' = 2 \rightarrow v'' = 0$.
- IV-15. Care dintre următoarele molecule are spectru IR: NH_3 , HCl , H_2 , CO_2 , O_2 , Cl_2 , C_2H_4 ? Care dintre acestea este probabil să aibă și un spectru Raman?
- IV-16. Găsiți argumente pentru a explica de ce liniile satelit care apar în spectrele Raman sunt grupate în așa-numiți „sateliți roșii” și „sateliți violeti”.
- IV-17. Care dintre liniile Raman corespunzătoare frecvențelor caracteristice de rotație, respectiv de oscilație, ale unei molecule biatomice sunt cele mai intense?
- IV-18. Comparați popularea diverselor tipuri de niveluri energetice ale unei molecule. Care este parametrul extern care influențează această distribuție?

IV-19. Explicați de ce spectrul de fluorescență este mult mai complex decât spectrul radiației incidente. De ce apar în acest spectru linii cu lungimi de undă egale sau mai mari decât cele ale radiației incidente?

IV-20. Explicați, folosind diagrama energetică a atomului de heliu din Figura II-3, în ce condiții se produce fenomenul de fluorescență, respectiv, cel de fosforescență.

IV-21. Calculați valoarea minimă a energiei de rotație pentru următoarele molecule liniare:

a) F_2 ($R_{F-F} = 1,28 \text{ \AA}$), b) CO_2 ($R_{C-O} = 1,13 \text{ \AA}$),

c) C_2H_2 ($R_{C-C} = 1,20 \text{ \AA}$, $R_{C-H} = 1,06 \text{ \AA}$).

IV-22. Cu cât variază momentul cinetic al moleculelor de azot N_2 la absorbția radiației corespunzătoare unei linii spectrale de rotație pură cu lungimea de undă $1250 \mu m$?

IV-23. Molecula BrF are un spectru de rotație cu linii echidistante, separate, în număr de undă, cu $\Delta\tilde{\nu} = 0,714 \text{ cm}^{-1}$.

a) Calculați constanta de rotație, momentul de inerție și distanța internucleară a moleculei.

b) Care linie spectrală are cea mai mare intensitate la temperatura camerei?

c) La ce energie se poate observa tranziția $J=9 \rightarrow J=10$?

IV-24. În spectrul de rotație din regiunea microunde al moleculei HBr pot fi observate trei linii succesive la $84,544 \text{ cm}^{-1}$, $101,355 \text{ cm}^{-1}$ și $118,112 \text{ cm}^{-1}$.

a) Căror tranziții $J \rightarrow J'$ le corespund aceste linii?

b) Care sunt valorile constantei de rotație și constantei de întindere centrifugală?

c) Calculați distanța internucleară și estimați frecvența proprie de oscilație a legăturii $H-Br$, cunoscând constanta elastică $k = 394 \text{ N/m}$.

IV-25. Calculați temperatura la care energia cinetică medie a mișcării de translație a moleculelor H_2 ($R_0 = 0,74 \text{ \AA}$) (a), O_2 ($R_0 = 1,21 \text{ \AA}$) (b), Cl_2 ($R_0 = 1,99 \text{ \AA}$) (c) este egală cu energia lor de rotație în prima stare excitată.

IV-26. La ce temperatură energia cinetică medie de translație a moleculei H_2 este egală cu diferența de energie dintre starea fundamentală și prima stare excitată de rotație? Ce puteți spune despre ocuparea nivelurilor de rotație ale moleculei H_2 la temperatura camerei?

IV-27. Care este cel mai populat nivel de rotație al moleculei HCl la temperatura 600 K?

IV-28. La ce temperatură a gazului format din molecule CO ($R_0 = 1,13 \text{ \AA}$) raportul dintre numărul total de molecule excitate pe primul nivel de rotație și cel al moleculelor excitate pe al doilea nivel de rotație este $\frac{1}{0,96}$?

IV-29. Linia corespunzătoare tranziției $J'=0 \rightarrow J''=1$ din spectrul de rotație al moleculei $^1\text{H}^{127}\text{I}$ are numărul de undă $13,022 \text{ cm}^{-1}$. Determinați lungimea legăturii din moleculă. La ce număr de undă se găsește aceeași linie în cazul moleculei $^2\text{D}^{127}\text{I}$?

IV-30. a) Arătați că deplasarea relativă în frecvență a unei linii din spectrul de rotație pentru un amestec de doi izotopi ai unei molecule biatomice este $\Delta\nu/\nu = -\Delta\mu/\mu$, unde μ este masa redusă a moleculei.

b) Care este deplasarea relativă $\Delta\nu/\nu$ pentru un amestec de H^{35}Cl și H^{37}Cl ?

STĂRI DE MIȘCARE ÎN MOLECULĂ. SPECTRELE MOLECULELOR

IV-31. Pentru a determina cantitatea în care se găsește izotopul carbonului ^{13}C în atmosferă, prin tehnici ale spectroscopiei în microunde, se poate utiliza tranziția de rotație $0 \rightarrow 1$ a moleculei de monoxid de carbon CO . Ce rezoluție este necesară pentru a separa linia moleculei $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ de linia moleculei $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, dacă se cunoaște că distanța internucleară pentru ambele molecule este aceeași, $1,13 \text{ \AA}$?

IV-32. Calculați constanta elastică pentru molecula CO ($\tilde{\nu}_0 = 2170 \text{ cm}^{-1}$) și forța de interacțiune dintre nucleele moleculei în momentul în care distanța dintre acestea depășește cu 1% distanța corespunzătoare minimului energiei potențiale ($R_0 = 1,13 \text{ \AA}$).

IV-33. Care este amplitudinea de oscilație a moleculei HCl în prima stare excitată de oscilație?

IV-34. Calculați energia maximă de oscilație a moleculei Cl_2 ($\tilde{\nu}_0 = 565 \text{ cm}^{-1}$), cunoscând constanta de anarmonicitate a acesteia $\chi = 7,1 \cdot 10^{-3}$.

IV-35. Calculați diferența între energiile de disociere ale moleculelor H_2 și D_2 , cunoscând că numărul de undă corespunzător frecvenței de rezonanță pentru molecula H_2 este 4395 cm^{-1} .

IV-36. Energia de zero pentru molecula H_2 este $0,272 \text{ eV}$. Utilizând această valoare, faceți o comparație numerică între valorile energiei primului nivel excitat de oscilație pentru moleculele H_2 , D_2 și HD .

IV-37. Calculați diferențele între energiile E_0 ale moleculelor H_2 , HD și D_2 .

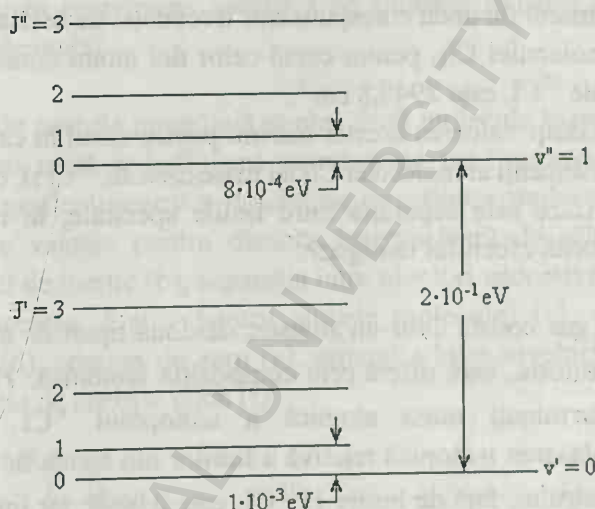
IV-38. Determinați energia de zero a moleculei NaCl .

IV-39. Calculați energia necesară pentru disocierea moleculelor H_2 ($D_e = 4,478 \text{ eV}$) și HCl ($D_e = 4,431 \text{ eV}$), aflate în starea cu numărul cuantic de oscilație $v = 2$.

- IV-40. Care dintre moleculele ${}^1\text{H}^{35}_{17}\text{Cl}$ și ${}^2\text{D}^{35}_{17}\text{Cl}$ are masa redusă mai mare? Ce relație rezultă de aici între frecvențele proprii ale acestor molecule formate cu izotopi ai atomului de hidrogen? Dar între energiile lor de disociere?
- IV-41. Molecula HI are constanta elastică 314 N/m. Calculați, pentru moleculele ${}^1\text{H}^{127}\text{I}$ și ${}^2\text{D}^{127}\text{I}$, frecvența de rezonanță clasică (a) și numărul de undă corespunzător tranziției $v'=0 \rightarrow v''=1$ (b).
- IV-42. Utilizați rezultatele problemei precedente pentru a calcula energia de zero a moleculelor HI și DI. Estimați diferența dintre energiile lor de disociere, presupunând că aceasta se datorează numai diferenței între energiile E_0 . Exprimați rezultatul final în KJ/mol, specificând care moleculă are energia de disociere mai mare.
- IV-43. Calculați, pentru temperatura de 2000 K, raportul dintre numărul moleculelor O_2 (constanta elastică $k=1180$ N/m) aflate pe primul nivel de oscilație și numărul moleculelor aflate pe al doilea nivel de oscilație.
- IV-44. Găsiți expresia care descrie raportul dintre energia necesară tranziției de pe nivelul fundamental pe primul nivel excitat de oscilație și cea corespunzătoare tranziției pe primul nivel excitat de rotație pentru o moleculă biatomică. Care este valoarea acestui raport pentru NaCl? Dar pentru H_2 ?
- IV-45. Calculați până la ce nivel de rotație trebuie excitată molecula Cl_2 ($\tilde{\nu}_0=565\text{ cm}^{-1}$, $R_0=1,99\text{ Å}$), pentru ca energia ei de rotație să devină egală cu energia de oscilație pe primul nivel excitat.
- IV-46. Calculați, cu aproximație, numărul de niveluri de rotație care se găsesc între două niveluri succesive de oscilație pentru moleculele:
a) NaCl, b) KCl, c) HCl, d) H_2 , e) O_2 .

IV-47. Diagrama energetică a nivelurilor de rotație corespunzătoare primelor două niveluri de oscilație ale unei molecule biatomice este prezentată în figura de mai jos. Folosiți informația din figură pentru a calcula:

- momentul de inerție al moleculei pentru fiecare nivel de oscilație,
- energia de zero.



IV-48. Determinați temperatura la care energia medie a mișcării de translație a moleculelor Br_2 ($\tilde{\nu}_0 = 323 \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 2,28 \text{ \AA}$) este egală cu energia de rotație, respectiv, oscilație a moleculelor date, aflate pe primul nivel excitat.

- Ce fracție din numărul total de molecule HCl se găsesc pe primul excitat nivel de oscilație, la temperatura de 1000 K ?
- Găsiți raportul dintre numărul de molecule HCl de pe primul excitat de rotație și cel de pe primul nivel excitat de oscilație, la temperatura de 1000 K .

IV-50. a) Găsiți rezoluția unui spectrometru, $\Delta\lambda/\lambda$, care poate să separe liniile spectrelor de rotație ale moleculelor $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ și $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, considerând R_0 același pentru ambele molecule.

b) Ar putea acest spectrometru să separe și liniile spectrelor de oscilație ale celor două molecule, presupunând că acestea au aceeași constantă elastică?

IV-51. Numărul de undă corespunzător frecvenței de oscilație de rezonanță a moleculei Cl_2 , pentru cazul celor doi atomi constituenți de mase egale ^{35}Cl , este $2940,8\text{ cm}^{-1}$.

a) Găsiți valoarea acestei mărimi pentru cazul în care cei doi atomi constituenți ai moleculei Cl_2 au mase diferite, ^{35}Cl și, respectiv, ^{37}Cl .

b) Care este separația între liniile spectrale, în număr de undă, datorită efectului izotopic?

• IV-52. Un gaz constă dintr-un amestec de două tipuri de molecule de acid clorhidric, care diferă prin compoziția izotopică, H^{35}Cl și H^xCl . Determinați masa atomică a izotopului ^xCl , cunoscând că deplasarea izotopică relativă a liniilor din banda de oscilație pură a spectrului, față de liniile H^{35}Cl , este 0,0008, iar liniile care aparțin moleculei H^xCl sunt deplasate spre lungimi de undă mai mari.

IV-53. Tranziția $v'=0 \rightarrow v''=1$ dă naștere liniei fundamentale dintr-un spectru de oscilație, numită astfel deoarece corespunde așa-numitei frecvențe fundamentale, iar linia rezultată din tranziția $v'=0 \rightarrow v''=2$ corespunde primei armonici (superioare frecvenței fundamentale). Pentru molecula de monoxid de carbon CO , linia fundamentală din spectrul său IR se găsește la aproximativ 2143 cm^{-1} , iar prima armonică la 4260 cm^{-1} . Calculați constanta de anarmonicitate, frecvența proprie și constanta elastică a moleculei.

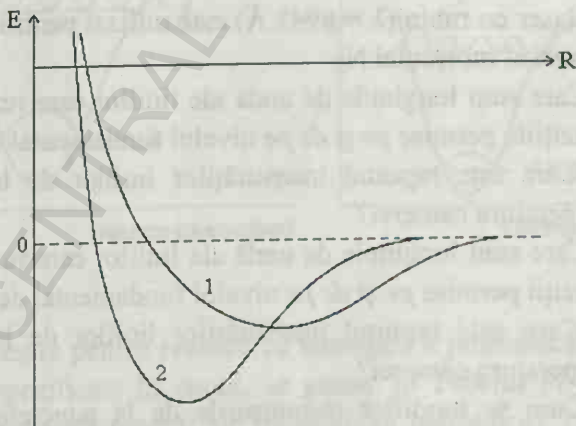
• IV-54. Ce niveluri energetice de rotație și oscilație pot fi excitate la absorbția radiației cu lungimea de undă $3\text{ }\mu\text{m}$ în molecula HF ($\tilde{\nu}_0 = 4138\text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 0,92\text{ Å}$), aflată în stare fundamentală?

IV-55. Se consideră tranziția între stările $(v'=0, J'=1) \rightarrow (v''=1, J''=0)$ ale moleculei HCl.

a) Se poate realiza această tranziție prin absorbție de radiație? Dacă da, reprezentați această tranziție pe diagrama nivelurilor energetice și descrieți cum arată spectrul de absorbție corespunzător acestei tranziții.

b) Aflați energia de tranziție și lungimea de undă a radiației absorbite. În ce regiune spectrală se situează radiația cu această lungime de undă?

- IV-56. Curbele de energie potențială pentru două molecule biatomice care au aceeași masă redusă sunt reprezentate pe figura de mai jos. Utilizați graficul pentru a determina care dintre molecule are cea mai mare valoare pentru distanța internucleară de echilibru (a), momentul de inerție (b), separația între niveluri succesive de rotație (având aceleași J și v pentru ambele molecule) (c), energia de legătură (d), energia de zero (e), separația între niveluri succesive de oscilație de energie mică (f).



- IV-57. Câte grade de libertate de oscilație au moleculele: a) CO_2 , b) H_2O , c) C_2H_2 , d) CH_4 , e) UF_6 ?

IV-58. În spectrul Raman de oscilație al moleculei HF, liniile Raman adiacente au lungimile de undă 2670 Å și 3430 Å.

- Cât este frecvența fundamentală de oscilație a moleculei?
- Cât este constanta elastică echivalentă pentru această moleculă?

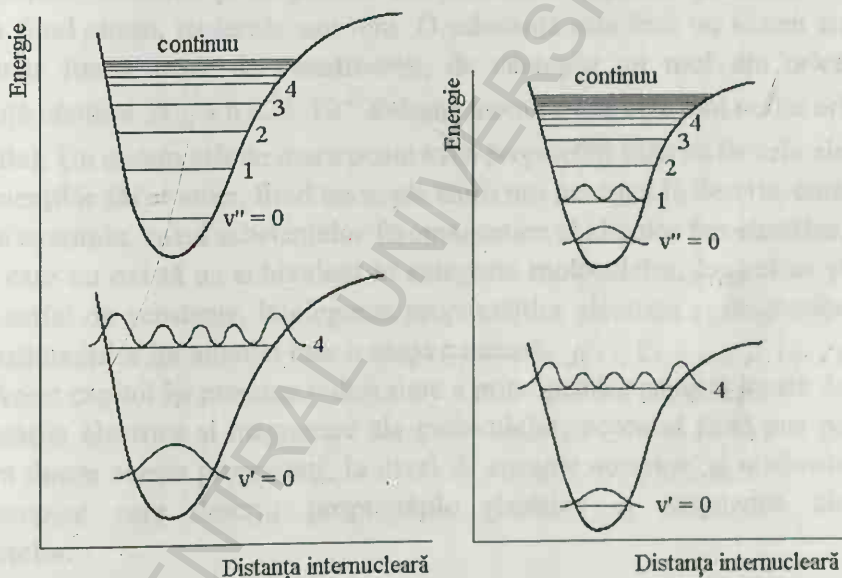
IV-59. La înregistrarea spectrului Raman al moleculei NO, în urma difuziei radiației cu lungimea de undă 4350 Å, se observă că lungimea de undă crește cu 400 Å. Calculați cu cât variază numărul cuantic de oscilație al moleculei, dacă se cunoaște constanta elastică a acesteia $k = 1540 \text{ N/m}$.

IV-60. Un mediu difuzant este format din molecule biatomice, având constanta elastică a moleculei $k = 1910 \text{ N/m}$. Unul din cei doi atomi ai moleculei este al izotopului ^{16}O . Aflați cărui element îi aparține al doilea atom, dacă se cunoaște că la difuzia Raman sateliții se dispun la distanța $\Delta\tilde{\nu}_0 = 2170 \text{ cm}^{-1}$ de linia corespunzătoare a radiației incidente.

IV-61. Un laser cu rubin ($\lambda = 6943 \text{ Å}$) este utilizat pentru a excita spectrul Raman al moleculei N_2 .

- Care sunt lungimile de undă ale liniilor care rezultă din *primele* tranzițiile permise *pe* și *de pe* nivelul fundamental de rotație?
- Care este raportul intensităților liniilor de la punctul (a) la temperatura camerei?
- Care sunt lungimile de undă ale liniilor care rezultă din *primele* tranziții permise *pe* și *de pe* nivelul fundamental de oscilație?
- Care este raportul intensităților liniilor de la punctul (b) la temperatura camerei?
- Cum se modifică răspunsurile de la punctele (a) și (c) dacă laserul este utilizat pentru a excita spectrul Raman al unei molecule biatomice cu nuclee diferite, dar având aceeași constantă elastică și aceeași masă redusă ca molecula N_2 ?

IV-62. În figurile de mai jos sunt reprezentate curbele de energie pentru starea electronică fundamentală și una din stările electronice excitate ale unei molecule biatomice. Pentru starea fundamentală sunt figurate numai nivelurile de oscilație $v'=0$ și $v'=4$. Aplicați principiul Franck-Condon pentru a determina, pentru ambele exemple, care este nivelul de oscilație v'' de pe starea electronică excitată pe care are loc cea mai probabilă tranziție a moleculei aflate inițial pe nivelul $v'=0$, respectiv, $v'=4$, de pe starea fundamentală.



Notă: Datele necesare pentru rezolvarea numerică a problemelor, în cazul în care nu sunt specificate în enunț, se găsesc în Tabelul IV-1 (distanțe internucleare și frecvențe proprii ale moleculelor biatomice), Figura II-10 (mase atomice) și Anexă (constante fundamentale, conversia unităților).

PROPRIETĂȚI ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

Proprietățile electrice și magnetice ale substanțelor se datorează proprietăților electrice și magnetice ale sistemelor atomice constituente, acestea fiind atomi, molecule sau ioni. O substanță este însă un sistem cu un număr foarte mare de constituenți, de exemplu un mol din orice substanță conține $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ sisteme atomice (de cele mai multe ori molecule). Un sistem atât de mare poate avea proprietăți diferite de cele ale constituenților săi atomici, fiind necesare teorii noi pentru a le descrie, cum este, de exemplu, cazul substanțelor feromagnetice și al celor feroelectrice, pentru care nu există un echivalent în categoria moleculelor. Însă chiar și pentru astfel de substanțe, înțelegerea proprietăților electrice și magnetice ale constituenților lor atomici este o etapă necesară.

Acest capitol își propune o descriere a principalelor aspecte legate de proprietățile electrice și magnetice ale moleculelor, accentul fiind pus pe legătura dintre aceste proprietăți, la nivel de sisteme atomice, și mărimile macroscopice care descriu proprietățile electrice și magnetice ale substanțelor.

V-1 PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE MOLECULELOR

V-1-1 Momentul electric de dipol și polarizația

Din punct de vedere electric, o moleculă este un ansamblu de sarcini electrice pozitive și negative. Sarcinile pozitive sunt nucleeele sau ionii pozitivi, iar cele negative sunt electronii.

Proprietățile electrice ale unei molecule sunt determinate de distribuția de sarcină electrică din sistem și de comportamentul sarcinilor electrice constitutive sub acțiunea unui câmp electric extern.

Se consideră o sarcină electrică q , care are vectorul de poziție $\vec{r}$ față de un punct fix O (Figura V-1). *Momentul electric de dipol* al sarcinii q față de punctul O este un vector definit prin

$$\vec{p} = q \vec{r} \quad (V-1)$$

Dacă se consideră un sistem de sarcini electrice q_i , având vectorii de poziție $\vec{r}_i$ față de punctul fix O , momentul electric de dipol al acestui sistem față de punctul O este

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (V-2)$$

Se demonstrează că, dacă sarcina electrică totală a sistemului este egală cu zero, cum este, de exemplu, cazul unei molecule neutre, momentul electric de dipol este independent de punctul de referință O , fiind astfel o caracteristică a sistemului.

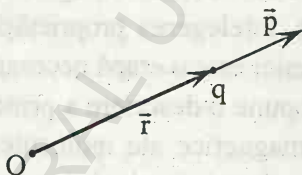


Figura V-1 Momentul electric de dipol al unei sarcini q față de un punct O

Momentul electric de dipol al unui sistem de sarcini electrice poate fi scris și sub altă formă, dacă se introduc centrele sarcinilor pozitive și negative, definite prin

$$\langle \vec{r}^+ \rangle = \frac{\sum_i q_i^+ \vec{r}_i^+}{\sum_i q_i^+} \quad (V-3)$$

și

$$\langle \vec{r}^- \rangle = \frac{\sum_i q_i^- \vec{r}_i^-}{\sum_i q_i^-} \quad (\text{V-4})$$

unde indicii "+" și "-" se referă la sarcinile pozitive, respectiv cele negative din sistem.

Se notează sarcina pozitivă a sistemului cu

$$q^+ = \sum_i q_i^+ \quad (\text{V-5})$$

iar cea negativă cu

$$q^- = \sum_i q_i^- \quad (\text{V-6})$$

Pentru un sistem neutru din punct de vedere electric, în particular, o moleculă neutră

$$q^+ = -q^- = q \quad (\text{V-7})$$

iar momentul electric de dipol se poate scrie

$$\vec{p} = q (\langle \vec{r}^+ \rangle - \langle \vec{r}^- \rangle) \quad (\text{V-8})$$

Relația (V-8) demonstrează că momentul electric de dipol al unei molecule, determinat de distribuția de sarcină a acesteia, este legat direct de structura și simetria moleculei. $\vec{p}$ este un vector care are direcția axei care trece prin centrul sarcinilor pozitive și centrul sarcinilor negative, sensul de la centrul sarcinilor pozitive către centrul sarcinilor negative, iar mărimea egală cu produsul dintre sarcina q și distanța dintre cele două centre de sarcină din sistem, care poate fi notată simplu $d = \langle \vec{r}^+ \rangle - \langle \vec{r}^- \rangle$ (Figura V-2).

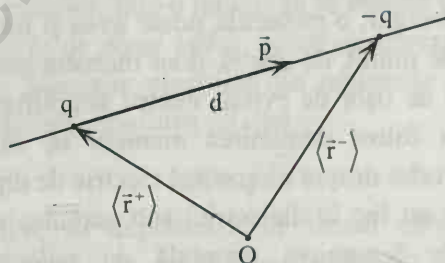


Figura V-2 Momentul electric de dipol al unui sistem de sarcini neutru

Momentul electric de dipol $\vec{p}$, pe care îl posedă o moleculă în absența oricăror factori externi, numai datorită structurii sale, se numește *moment electric de dipol permanent*. Pe baza acestei mărimi, moleculele se clasifică, din punct de vedere electric, în două categorii:

1. Moleculele *nepolare* sunt moleculele care nu au moment electric de dipol permanent, adică $\vec{p}=0$. Aceste molecule au o astfel de simetrie încât centrul sarcinilor negative *coincide* cu centrul sarcinilor pozitive.
2. Moleculele *polare* sunt moleculele care au moment electric de dipol permanent $\vec{p} \neq 0$. În aceste molecule, centrul sarcinilor negative *nu coincide* cu centrul sarcinilor pozitive.

Elemente privind legătura dintre structura moleculei, simetria acesteia și momentul electric de dipol sunt prezentate în paragraful V-2-5.

Se poate face o evaluare a ordinului de mărime al momentului de dipol permanent pentru moleculele polare. Sarcină q este de ordinul de mărime al sarcinii electrice elementare, iar distanța dintre centrele de sarcină pozitivă și negativă din sistem, în molecule simple, este cel mult de ordinul de mărime al dimensiunii atomilor sau distanțelor internucleare, adică

$$q \sim 10^{-19} \text{ C}, d \lesssim 10^{-10} \text{ Å} \Rightarrow p \sim 10^{-30} - 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m} \quad (\text{V-9})$$

Momentul electric de dipol este exprimat frecvent în altă unitate de măsură decât cea din SI, numită Debye, definită ca

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \quad (\text{V-10})$$

Câteva exemple numerice pentru momentul electric de dipol permanent p al unor molecule simple sunt prezentate în paragraful V-2-5.

În limbajul curent, în loc de moment electric de dipol se spune doar moment de dipol. Desigur, o moleculă poate avea și moment magnetic de dipol, însă acesta este numit, de obicei, doar moment magnetic, astfel încât confuzia este destul de ușor de evitat. Pentru simplificarea limbajului, în acest capitol se va folosi denumirea *moment de dipol*, prin care se subînțelege că este vorba despre momentul electric de dipol.

Procese care au loc în dielectrice sub acțiunea unui câmp electric sunt cunoscute sub denumirea generală de *polarizare*. Proprietățile electrice ale unui material se caracterizează prin mărimea numită *polarizație*, notată $\vec{P}$, egală cu momentul de dipol al unității de volum,

ceea ce înseamnă că $\vec{P}$ este rezultanta momentelor de dipol individuale din unitatea de volum a materialului. Polarizația definită în acest mod este o mărime volumică și depinde de câmpul electric aplicat printr-o relație de proporționalitate, valabilă pentru dielectrici omogeni și izotropi (așa-numiții dielectrici „perfecti“)

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{\mathcal{E}} \quad (V-11)$$

unde $\vec{\mathcal{E}}$ este intensitatea câmpului electric, ϵ_0 este permitivitatea electrică a vidului, iar ϵ_r permitivitatea electrică relativă a materialului (numită și *constantă dielectrică*).

În afară de polarizația volumică $\vec{P}$, se utilizează frecvent și *polarizația molară*, notată, de obicei, $\vec{\mathcal{P}}$, care reprezintă momentul de dipol al unui mol de substanță. $\vec{\mathcal{P}}$ este, așadar, rezultanta momentelor de dipol individuale dintr-un mol de substanță. Se demonstrează că polarizația molară este

$$\mathcal{P} = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (V-12)$$

unde M este masa molară a moleculelor acelei substanțe, iar ρ , densitatea substanței.

V-1-2 Momentul de dipol indus și polarizația de deplasare

Se presupune că un gaz format din molecule nepolare este plasat într-un câmp electric continuu de intensitate $\vec{\mathcal{E}}$. Sub acțiunea câmpului electric aplicat din exterior, într-o moleculă se induce un moment de dipol, numit *moment electric de dipol indus*, printr-un mecanism de deplasare a sarcinilor electrice. Sarcinile electrice din molecule se deplasează după direcția câmpului electric, conform relației

$$m \ddot{\vec{r}} = q \vec{\mathcal{E}} \quad (V-13)$$

dar sarcinile pozitive se deplasează în sensul câmpului, iar sarcinile negative se deplasează în sens opus. Aceasta face ca în molecula nepolară, în care inițial centrul sarcinilor negative coincidea cu centrul sarcinilor pozitive, cele două centre de sarcină să se deplaseze.

Deplasarea sarcinilor electrice sub acțiunea unui câmp electric conduce la apariția *momentului de dipol indus*. Acest efect, prin care gazul se polarizează, se numește *polarizare de deplasare*, iar starea de polarizare a gazului se caracterizează prin *polarizația de deplasare*, definită ca momentul de dipol indus al unității de volum. Dacă se notează momentul de dipol indus într-o moleculă cu $\vec{p}_i$, polarizația de deplasare, conform definiției din paragraful precedent, este

$$\vec{P}_d = n_0 \vec{p}_i \quad (V-14)$$

unde n_0 este numărul de molecule din unitatea de volum, iar indicele „d” se referă la „deplasare”.

Polarizația, care este un vector, are direcția câmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$, deoarece deplasarea sarcinilor electrice se face după direcția câmpului, astfel încât momentul de dipol indus în fiecare moleculă are aceeași direcție, dată de $\vec{\mathcal{E}}$ (a se vedea Figura V-3). Deplasarea sarcinilor electrice sub acțiunea câmpului electric aplicat din exterior este independentă de agitația termică și ciocnirile între molecule, de aceea polarizația de deplasare *nu depinde de temperatură*.

Polarizația de deplasare poate fi exprimată și în alt mod. Sub acțiunea câmpului electric, fiecare moleculă are un moment de dipol indus

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{\mathcal{E}}_L \quad (V-15)$$

unde $\vec{\mathcal{E}}_L$ este câmpul electric local, care acționează efectiv asupra moleculei și care diferă de câmpul aplicat $\vec{\mathcal{E}}$ (este mai mare decât câmpul aplicat datorită câmpurilor electrice asociate dipolilor învecinați), iar α este *polarizabilitatea electrică*. Pentru molecule izotrope, cu simetrie sferică, α este o constantă.

Din (V-14) și (V-15) rezultă ca polarizația de deplasare este

$$\vec{P}_d = n_0 \alpha \vec{\mathcal{E}}_L \quad (V-16)$$

iar polarizația molară de deplasare este

$$\vec{P}_d = \mathcal{N}_A \alpha \vec{\mathcal{E}}_L \quad (V-17)$$

unde $\mathcal{N}_A$ este numărul de molecule dintr-un mol de substanță (numărul lui Avogadro).

Relația dintre câmpul electric local și câmpul electric aplicat este descrisă de ecuația lui Lorentz

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{\mathcal{E}} \quad (\text{V-18})$$

Din relațiile (V-11), (V-16), (V-17) și (V-18) rezultă

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (\text{V-19})$$

cunoscută ca relația Clausius-Mossotti. Această formulă leagă constanta dielectrică a materialului de polarizabilitatea electrică a moleculelor.

Din (V-12) și (V-19) și ținând seama că

$$n_0 = \frac{N_A \rho}{M} \quad (\text{V-20})$$

rezultă că polarizația molară de deplasare este

$$\mathcal{P}_d = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (\text{V-21})$$

Polarizația indusă se produce atât datorită deplasării electronilor, cât și a ionilor dintr-o moleculă. Pentru cea de a doua se folosește și termenul de *deplasare atomică*, prin care se înțelege că este vorba de acea parte a atomului, nucleu sau ion, fără electronii de valență. Astfel, în general

$$\mathcal{P}_d = \mathcal{P}_{\text{electronic}} + \mathcal{P}_{\text{ionic}} \quad (\text{V-22})$$

unde $\mathcal{P}_{\text{electronic}}$ este polarizația de deplasare electronică și $\mathcal{P}_{\text{ionic}}$ polarizația de deplasare ionică (sau atomică). Datorită diferenței mari de masă între nuclee și electroni (a se vedea relația (V-13)), cel de al doilea termen din (V-22) este mult mai mic decât primul

$$\mathcal{P}_{\text{ionic}} \ll \mathcal{P}_{\text{electronic}} \quad (\text{V-23})$$

astfel încât polarizația de deplasare se datorează, de multe ori, numai deplasării electronilor.

Există însă și materiale pentru care polarizația nu se datorează deplasării norilor electronici care înconjoară atomii, ci mișcării relative a atomilor. De exemplu, aplicarea unui câmp electric asupra unui cristal produce o separare de sarcini, prin deplasarea cationilor și anionilor din nodurile rețelei cristaline față de pozițiile de echilibru. Cationii se deplasează către electrodul negativ (catod), iar anionii către electrodul

pozitiv (anod), producând polarizarea materialului. Electronii de valență, care aparțin întregului cristal, nu contribuie la polarizație, astfel încât aceasta conține doar termenul $\mathcal{P}_{\text{ionic}}$.

Relația (V-15) este valabilă numai pentru molecule izotrope, pentru care α este un scalar. Pentru molecule anizotrope se definește tensorul polarizabilității

$$\alpha_{jk} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{V-24})$$

care caracterizează capacitatea moleculei de a se polariza, sub acțiunea câmpului electric, după diferite direcții în spațiu. Momentul de dipol este atunci

$$\vec{p}_i = \alpha_{jk} \vec{\mathcal{E}}_L \quad (\text{V-25})$$

Se poate arăta că tensorul polarizabilitate este simetric

$$\alpha_{12} = \alpha_{21}, \alpha_{23} = \alpha_{32}, \alpha_{31} = \alpha_{13} \quad (\text{V-26})$$

În plus, se poate selecta un sistem de axe mobil, legat de moleculă, astfel încât componentele nediagonale ale tensorului (V-24) să se anuleze. Relația (V-25) rămâne atunci în forma simplă

$$\begin{aligned} p_1 &= \alpha_{11} \mathcal{E}_1 = \alpha_x \mathcal{E}_x \\ p_2 &= \alpha_{22} \mathcal{E}_2 = \alpha_y \mathcal{E}_y \\ p_3 &= \alpha_{33} \mathcal{E}_3 = \alpha_z \mathcal{E}_z \end{aligned} \quad (\text{V-27})$$

În unele aplicații, poate fi utilizată, pentru a calcula momentul de dipol indus, valoarea medie a polarizabilității, definită ca

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \quad (\text{V-28})$$

Câteva exemple numerice pentru atomii gazelor inerte și pentru unele molecule sunt prezentate în Tabelul V-1.

Mărimea momentului de dipol indus depinde de intensitatea câmpului electric aplicat, dar din exemplele din tabel rezultă că momentul de dipol indus este foarte mic, în comparație cu momentul de dipol permanent. De exemplu, într-un condensator plan, cu distanța între armături 2 mm, pe plăcile căruia se aplică o diferență de potențial 20 KV,

se obține un câmp electric uniform de intensitate 10^7 V/m, ceea ce înseamnă momente de dipol induse cu trei sau patru ordine de mărime mai mici decât momentele de dipol permanente.

Tabel V-1 Polarizabilitatea electrică medie a unor atomi și molecule

Atomul	$\bar{\alpha}(\text{F} \cdot \text{m}^2)$	Molecula	$\bar{\alpha}(\text{F} \cdot \text{m}^2)$
He	$0,22 \cdot 10^{-40}$	H ₂	$0,91 \cdot 10^{-40}$
Ne	$0,43 \cdot 10^{-40}$	O ₂	$1,72 \cdot 10^{-40}$
Ar	$1,79 \cdot 10^{-40}$	Cl ₂	$4,95 \cdot 10^{-40}$
Kr	$2,71 \cdot 10^{-40}$	CO ₂	$3,23 \cdot 10^{-40}$
Xe	$4,40 \cdot 10^{-40}$	N ₂	$1,94 \cdot 10^{-40}$

Molecula	$\bar{\alpha}(\text{F} \cdot \text{m}^2)$
CH ₄	$2,86 \cdot 10^{-40}$
H ₂ O	$1,58 \cdot 10^{-40}$
HCl	$2,82 \cdot 10^{-40}$
HBr	$3,84 \cdot 10^{-40}$
NH ₃	$2,60 \cdot 10^{-40}$

V-1-3 Molecule polare și polarizația de orientare. Polarizația Debye

Moleculele unui gaz se află întotdeauna în mișcare datorită agitației termice. Din această cauză, în absența unui câmp electric, gazul nu este polarizat, chiar dacă moleculele din care este format sunt molecule polare. În absența câmpului, momentele de dipol permanent ale moleculelor sunt orientate cu egală probabilitate după toate direcțiile din spațiu. Mai mult, ciocnirile între molecule modifică, în fiecare moment, direcțiile momentelor de dipol, astfel încât rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor de dipol permanente din unitatea de volum, este nulă.

La aplicarea unui câmp electric uniform, de intensitate $\vec{E}$, momentele de dipol tind să se orienteze, astfel încât energia potențială a

moleculelor în câmp să fie minimă. Energia de interacțiune a unui moment de dipol $\vec{p}$ cu câmpul electric local $\vec{\mathcal{E}}_L$, care acționează efectiv asupra moleculei, este

$$E = -\vec{p} \cdot \vec{\mathcal{E}}_L = -p \mathcal{E}_L \cos(\vec{p}, \vec{\mathcal{E}}_L) \quad (\text{V-29})$$

unde relația dintre câmpul electric local $\vec{\mathcal{E}}_L$ și câmpul electric aplicat $\vec{\mathcal{E}}$, diferită față de cea din cazul moleculelor nepolare, este dată de formula lui Onsager

$$\vec{\mathcal{E}}_L = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \vec{\mathcal{E}} \quad (\text{V-30})$$

Energia dată de (V-29) este minimă atunci când vectorii $\vec{p}$ și $\vec{\mathcal{E}}$ au aceeași direcție și același sens. Rezultă că, sub acțiunea unui câmp electric, momentele de dipol tind să se orienteze, astfel încât să se alinieze după direcția și sensul acestuia. În acest caz, rezultanta momentelor de dipol din unitatea de volum sau dintr-un mol de substanță nu mai este nulă, iar polarizația gazului este diferită de zero. Alinierea obținută nu poate fi perfectă, pentru că ciocnirile între molecule datorate agitației termice modifică orientarea momentelor de dipol, astfel încât nu este posibilă decât o aliniere *parțială* a momentelor de dipol permanente ale moleculelor sub acțiunea unui câmp electric. Gradul de aliniere a momentelor de dipol în câmp depinde de temperatură, fiind cu atât mai mare cu cât temperatura este mai scăzută.

Polarizația gazului, rezultată prin orientarea momentelor de dipol permanent sub acțiunea unui câmp electric, este numită *polarizație de orientare*. Dacă se presupune că gazul conține un singur tip de molecule, iar fiecare moleculă posedă un moment de dipol permanent, având mărimea p , se demonstrează că polarizația molară de orientare, într-un câmp electric uniform, calculată prin sumarea componentelor momentelor de dipol după direcția câmpului, ale tuturor moleculelor dintr-un mol de gaz, este

$$\mathcal{P}_o = \frac{M}{\rho} \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cong \frac{\mathcal{N}_A}{3\varepsilon_0} \frac{p^2}{3KT} \quad (\text{V-31})$$

unde indicele „o” se referă la „orientare”.

Relația (V-31), în care K este constanta Boltzmann, iar T temperatura, descrie cantitativ dependența de temperatură a polarizației de orientare. Formula este cu semnul $\cong$, deoarece este o aproximație valabilă pentru câmpuri electrice uzuale, pentru care

$$p \cdot \mathcal{E}_L \ll KT \quad (V-32)$$

Formula generală este mai complicată

$$\mathcal{P}_o = \mathcal{N}_{AP} \left[\operatorname{ctgh} \left(\frac{p \mathcal{E}_L}{KT} \right) - \frac{KT}{p \mathcal{E}_L} \right] \quad (V-33)$$

însă nu se aplică decât pentru câmpuri electrice suficient de intense.

Relația (V-33) este de forma

$$\mathcal{P}_o = \mathcal{P}_{o, \max} \cdot \mathcal{L}(x) \quad (V-34)$$

unde

$$\mathcal{P}_{o, \max} = \mathcal{N}_{AP} \quad (V-35)$$

este polarizația maximă, obținută în cazul în care *toate* moleculele ar fi orientate după direcția și sensul câmpului, iar

$$\mathcal{L}(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \quad (V-36)$$

este funcția lui Langevin. În formula (V-33) $x = \frac{p \mathcal{E}_L}{KT}$. La limită, pentru $x \ll 1$, adică (V-32), formula (V-33) trece în forma mai simplă (V-31).

Este interesant de notat că există o categorie de materiale cu proprietăți speciale, care păstrează polarizația produsă de câmpul electric și după înlăturarea acestuia. Efectul se datorează faptului că rotația moleculelor necesită o activare termică, iar în absența activării, moleculele, și astfel momentele de dipol, rămân orientate. Aceste materiale electrostrictive sau piezoelectrice se numesc *electreți* și sunt analogul, în câmp electric, al magneților.

În relația (V-31) nu s-a ținut seama de contribuția momentelor de dipol induse ale moleculelor. Deplasarea sarcinilor electrice sub acțiunea câmpului electric are loc indiferent de tipul moleculelor, adică inclusiv în cazul moleculelor polare, pentru care relația completă care descrie polarizația substanței în câmp electric uniform este

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_o + \mathcal{P}_d \quad (V-37)$$

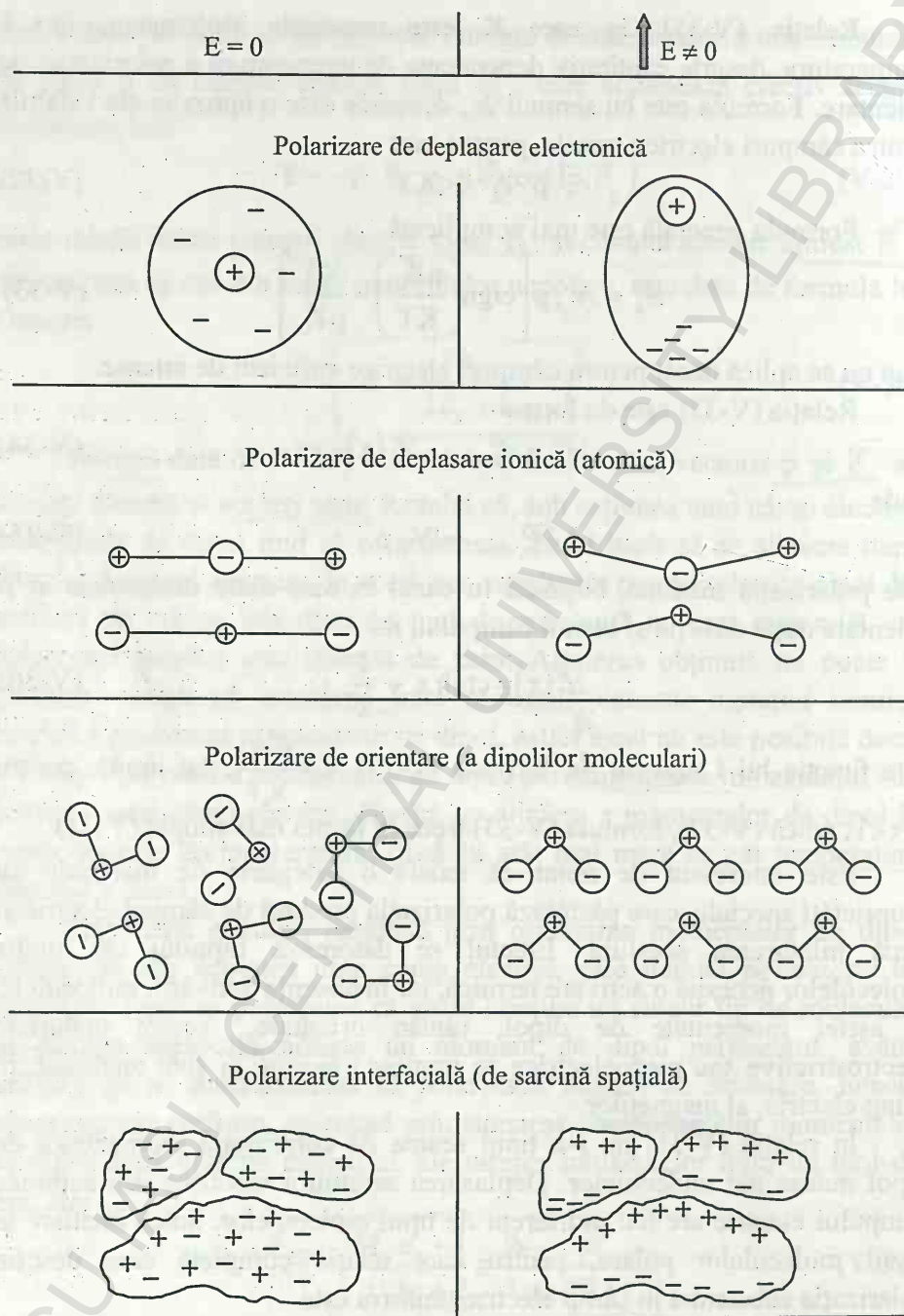


Figura V-3 Mecanisme de polarizare a unei substanțe în câmp electric

Din formulele (V-21) și (V-31) rezultă

$$\mathcal{P} = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cong \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\frac{p^2}{3KT} + \bar{\alpha} \right) \quad (V-38)$$

Formula (V-38) este generală și se aplică indiferent de tipul de molecule, fiind cunoscută ca relația lui Debye. Pentru molecule nepolare, pentru care $p=0$, (V-38) se reduce la (V-21). Relația (V-38) arată de polarizația unei substanțe se datorează celor trei factori descriși până acum

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{orientare}} + \mathcal{P}_{\text{electronic}} + \mathcal{P}_{\text{ionic}} \quad (V-39)$$

Reprezentarea schematică a mecanismelor de polarizare a unei substanțe în câmp electric, cu denumirea general acceptată a acestora, este făcută în Figura V-3. Pe figură este reprezentat și un al patrulea mecanism, numit polarizare interfacială sau polarizare de sarcină spațială, care are loc în materialele eterogene. Purtătorii de sarcină mobili sunt accelerați în câmpul electric aplicat până ajung să se aglomereze lângă barierele fizice dintre domenii. De obicei, barierele sunt limitele între cristalite, limitele între faze, sau suprafețele de contact. Regiunile de sarcină spațială create determină polarizarea materialului. Rezultă că formula cea mai generală, care descrie contribuția celor patru mecanisme la polarizația netă a unui material dielectric, este

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{electronic}} + \mathcal{P}_{\text{ionic}} + \mathcal{P}_{\text{orientare}} + \mathcal{P}_{\text{interfacial}} \quad (V-40)$$

Pentru materiale omogene este valabilă relația (V-39).

V-1-4 Polarizarea în câmp electric alternativ. Refracția molară

Polarizarea moleculelor, rezultată prin mecanismele descrise mai sus, este puternic influențată de frecvență. Fiecare mecanism are propria dependență a polarizației de frecvență, încât la aplicarea unui câmp electric alternativ, polarizația depinde de domeniul spectral. În general, cu cât masele implicate sunt mai mari, cu atât este mai lent răspunsul la aplicarea sau înlăturarea câmpului, iar în consecință, frecvența de relaxare mai joasă. Timpul de relaxare este definit ca timpul în care molecula trece de la o orientare stabilă la alta.

La frecvențe joase ale câmpului se manifestă toate componentele polarizației molare, iar aceasta rămâne aproximativ constantă (Figura V-4). Apoi polarizația începe să scadă pe măsură ce frecvența câmpului crește. O primă scădere apare într-un interval care poate fi situat în domeniul undelor radio sau în domeniul microundelor, în care moleculele, și astfel dipolii moleculari, datorită inerției, nu se mai pot roti suficient de rapid pentru a rămâne în fază cu câmpul. În consecință, contribuția mecanismelor de polarizare interfacială și polarizare de orientare scade apreciabil, iar polarizația se micșorează semnificativ. Polarizația măsurată experimental se reduce la polarizația de deplasare. O a doua scădere semnificativă apare pentru un interval din domeniul IR, începând din care nucleele nu mai pot oscila cu acele frecvențe, iar contribuția termenului $\mathcal{P}_{\text{ionic}}$ devine neglijabilă. Cea de a treia scădere este asociată mecanismului de polarizare electronică și se produce într-un interval situat în domeniul vizibil sau UV, începând din care nici electronii nu mai pot urmări oscilațiile câmpului. Pentru frecvențe și mai mari, nu mai există practic nici un mecanism de polarizare. O reprezentare schematică a acestei evoluții este făcută în Figura V-4. Variațiile abrupte de pe grafic, care indică o absorbție maximă de energie în sistem, corespund unor fenomene de rezonanță. O primă rezonanță se obține în vecinătatea capătului domeniului IR (aproximativ între IR și microunde) și corespunde frecvenței proprii de oscilație a nucleelor în molecule, pentru care energia absorbită prin polarizare ionică este maximă. Cea de a doua rezonanță se obține, de obicei, în regiunea UV și corespunde frecvenței caracteristice tranzițiilor electronice din molecule, pentru care energia absorbită prin polarizare electronică este maximă.

Rezultă că pentru frecvențe corespunzătoare domeniului vizibil al spectrului electromagnetic, adică $\sim 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{14}$ Hz, polarizația se reduce la polarizația electronică $\mathcal{P}_e$. Conform teoriei electromagnetice a luminii dată de Maxwell, constanta dielectrică a unei substanțe ϵ_r este legată de indicele său de refracție n prin relația

$$\epsilon_r \cong n^2 \quad (\text{V-41})$$

Această relație este valabilă numai dacă dipolii induși oscilează cu frecvența luminii, de unde rezultă că indicele de refracție, măsurat în

domeniul vizibil sau UV, furnizează informații numai despre acea parte a constantei dielectrice care se datorează polarizației electronice. Dacă indicele de refracție se măsoară în domeniul IR, acesta furnizează informații despre întreaga polarizație de deplasare.

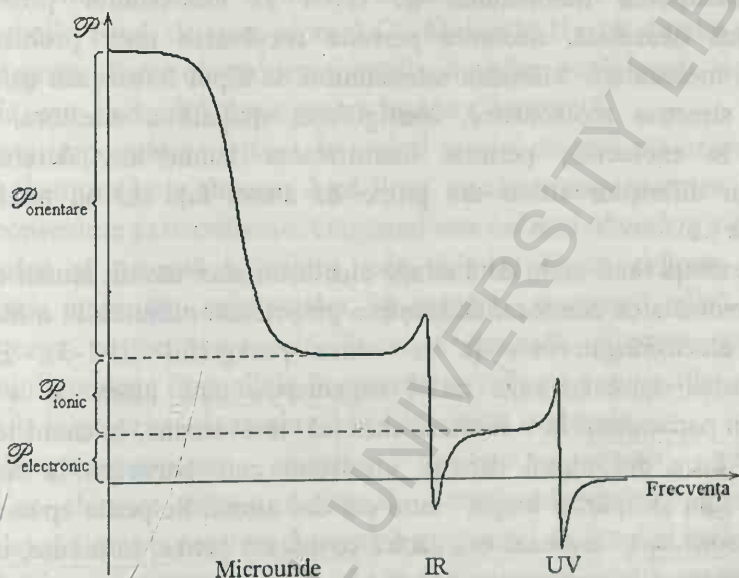


Figura V-4 Reprezentare schematică a polarizației în funcție de frecvență pentru un dielectric ideal

Introducând n^2 , în loc de ϵ_r , în relația de definiție a polarizației molare (V-12), se obține refracția molară

$$\mathcal{R} = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{V-42})$$

Refracția molară poate oferi informații despre polarizabilitatea medie a unei molecule, iar prin aceasta asupra deformabilității învelișului electronic și astfel a energiilor de legătură ale electronilor în moleculă. Refracția molară conține și refracțiile atomice, care, la rândul lor, depind de tipul legăturilor în care este angajat atomul respectiv. Datorită acestei proprietăți, măsurătorile refractometrice sunt folosite ca metode de studiu al structurii moleculelor și al legăturilor chimice din molecule.

V-1-5 Momentul electric de dipol și structura moleculei

Cunoașterea momentului de dipol al moleculelor prezintă o importanță deosebită, deoarece permite rezolvarea unor probleme de structură moleculară. Mărima momentului de dipol furnizează informații privind simetria moleculelor, configurația spațială a acestora, rotația internă în molecule, permite identificarea izomerilor, determinarea polarității diferiților atomi sau grupe de atomi față de un nucleu din moleculă ș.a.

Tendința unui atom de a atrage electronii altor atomi, atunci când se află în vecinătatea acestora, definește o proprietate măsurabilă a atomilor, numită electronegativitate (a se vedea paragraful III-1-3). Electronegativitatea caracterizează astfel capacitatea unui atom de a atrage electronii participanți la o legătură chimică. Întotdeauna, în cazul legăturii chimice între doi atomi diferiți, electronii care participă la formarea acesteia sunt „împărțiți inegal” între cei doi atomi. Se poate spune că cei doi electroni care formează o legătură covalentă petrec, în medie, un timp mai îndelungat în vecinătatea atomului cu electronegativitate mai mare, decât a atomului cu electronegativitate mai mică. Într-o astfel de legătură există o separare de sarcină, deoarece centrul sarcinilor negative nu coincide cu centrul sarcinilor negative, electronii fiind atrași mai mult spre unul dintre nuclee, iar legătura este polară.

Cea mai cunoscută scară a electronegativității, acceptată de IUPAC, este cea introdusă de Pauling. În general, electronegativitatea crește de stânga spre dreapta tabelului periodic și scade de sus în jos. Metalele sunt cele mai puțin electronegative elemente. Bineînțeles, atomilor gazelor nobile nu li se atribuie nici o valoare, deoarece în condiții normale aceștia nu formează legături chimice cu alți atomi. Electronegativitatea, definită conform scării lui Pauling, este întotdeauna inclusă în datele din tabelele periodice moderne (a se vedea tabelul periodic din Figura II-10). Nu există un simbol general acceptat pentru electronegativitate.

O aplicație importantă a electronegativității este determinarea *polarității* unei legături chimice. De exemplu, deoarece hidrogenul are

electronegativitatea 2,2, iar clorul are electronegativitatea 3, este de așteptat ca acești atomi să formeze o moleculă polară HCl, în care atomul Cl este polul negativ al dipolului, iar atomul H, polul pozitiv. Sau, deoarece diferența între electronegativitățile atomilor Na(0,9) și Cl(3,0) este foarte mare, aceștia formează în molecula NaCl o legătură ionică, polul negativ fiind, desigur, atomul Cl. Molecula H_2 , pe de altă parte, în care diferența dintre electronegativitățile atomilor participanți la legătură este nulă, este exemplul clasic pentru legătura covalentă.

Este important de reținut, în cadrul acestei discuții, că *oxigenul* este cel mai electronegativ element după fluor, cu electronegativitatea 3,5, ceea ce are consecințe extraordinare. Oxigenul este *cel mai abundent* element de pe Pământ și datorită activității sale chimice foarte ridicate intră în compoziția majorității substanțelor, să spunem, „comune“, adică întâlnite în tot ceea ce ne înconjoară în viața normală. Electronegativitatea oxigenului conduce între altele la polaritatea ridicată a moleculei de apă și contribuie la proprietățile remarcabile ale acestei molecule.

Electronegativitatea atomilor determină, așadar, polaritatea legăturilor chimice dintr-o moleculă. Polaritatea legăturilor, structura moleculei și simetria acesteia determină momentul de dipol al moleculei.

Datele experimentale arată că, în foarte multe cazuri, momentul de dipol al unei molecule complexe poate fi considerat rezultanta, prin compunere vectorială, a unor momente de dipol atribuite fiecărei legături chimice din moleculă, numite *momente dipolare de legătură*. Această descriere este cunoscută ca *modelul vectorial dipolar* al moleculei. Momentul dipolar de legătură are direcția legăturii dintre cei doi atomi, sensul de la atomul cu electronegativitate mai mică (polul pozitiv) către atomul cu electronegativitate mai mare (polul negativ al dipolului), iar mărimea determinată de diferența dintre electronegativitățile celor doi atomi.

În acest fel, se explică simplu de ce moleculele biatomice formate din atomi identici, de exemplu H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 sunt nepolare (Figura V-5.a), iar moleculele biatomice formate de atomi diferiți, de exemplu, HCl, NaCl, HI, CO, sunt molecule polare (Figura V-5.b). Tabelul V-2 prezintă exemple numerice pentru momentul de dipol al unor molecule biatomice polare. Se observă că mărimea momentului de dipol depinde de diferența dintre electronegativitățile atomilor și de distanța internucleară R.

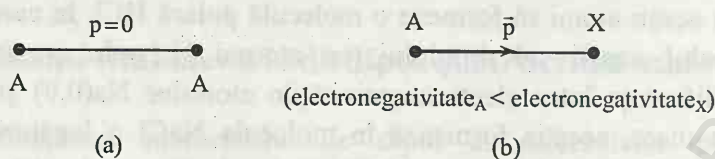


Figura V-5 Modelul vectorial dipolar pentru molecule biatomice formate din atomi identici (a) și din atomi diferiți (b)

Tabel V-2 Momente de dipol ale unor molecule biatomice polare

Molecula	R(Å)	p(C·m)	p(D)
NaCl	2,35	$2,83 \cdot 10^{-29}$	8,500
CsCl	2,93	$4,82 \cdot 10^{-29}$	14,460
HF	0,92	$6,07 \cdot 10^{-30}$	1,820
HCl	1,27	$3,57 \cdot 10^{-30}$	1,070
HBr	1,41	$2,63 \cdot 10^{-30}$	0,788
HI	1,61	$1,27 \cdot 10^{-30}$	0,382
ClI	2,32	$2,17 \cdot 10^{-30}$	0,650
BrI	2,42	$4,03 \cdot 10^{-30}$	1,210
CO	1,43	$0,33 \cdot 10^{-30}$	0,100

Moleculele triatomice pot fi liniare sau unghiulare (neliniare). Moleculele liniare pot fi nepolare, de exemplu, CO₂ (Figura V-6.a), sau polare, cum este HCN (Figura V-6.b). Moleculele triatomice unghiulare sunt întotdeauna polare (Figura V-6.c, d). Rezultă că moleculele triatomice formate din atomi diferiți, de tipul A-B-C, cum este, de exemplu, HCN, sunt întotdeauna polare, iar cele care conțin doi atomi identici, de tipul A-B-A, sunt polare sau nu, în funcție de structură. Determinări experimentale ale momentului de dipol al moleculelor triatomice, pentru care sunt prezentate câteva exemple în Tabelul V-3, permit identificarea structurii moleculei.

Moleculele complexe de tipul AX₃ pot fi plane sau piramidale. Dacă atomul A este puternic polarizabil, structura moleculei este cea piramidală și molecula este polară.

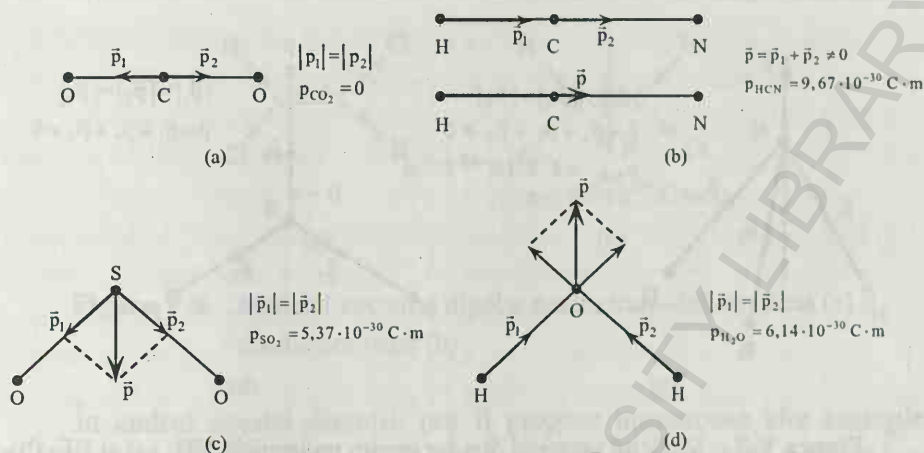


Figura V-6 Modelul vectorial dipolar pentru moleculele triatomice CO_2 (a), HCN (b), SO_2 (c) și H_2O (d)

Acest lucru este demonstrat experimental, de exemplu, pentru NH_3 , pentru care $p \neq 0$ are direcția axei de simetrie C_3 a moleculei (Figura V-7.a), în timp ce pentru molecule ca BF_3 sau BCl_3 măsurătorile arată că $p=0$ și structura este cea plană (Figura V-7.b).

Din grupa moleculelor complexe de tip AX_4 , multe sunt nepolare, de unde li se poate atribui o structură tetraedrică (de exemplu, CH_4 sau SiH_4), dar și una pătrată plană (de exemplu, XeF_4). În astfel de cazuri, sunt necesare și alte metode pentru a determina exact structura moleculei. Tabelul V-4 prezintă exemple numerice pentru momentul de dipol al unor molecule polare de tip AX_3 și AX_4 .

Un exemplu pentru modul în care modelul vectorial dipolar al moleculei permite explicarea particularităților proprietăților electrice ale moleculelor care prezintă forme izomere este molecula dicloretilenă $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (Figura V-8). Cei doi izomeri ai acestei molecule, cis- și trans-, care au simetrie diferită, au proprietăți electrice diferite. Molecula trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ este nepolară (Figura V-8.a), pe când molecula cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ este polară (Figura V-8.b), după cum se poate verifica prin compunerea vectorială a momentelor dipolare de legătură, ale căror direcție și sens sunt figurate cu săgeți. Rezultanta $\vec{p}$ are direcția axei de simetrie de rotație a moleculei și sensul de la atomii H către atomii Cl.

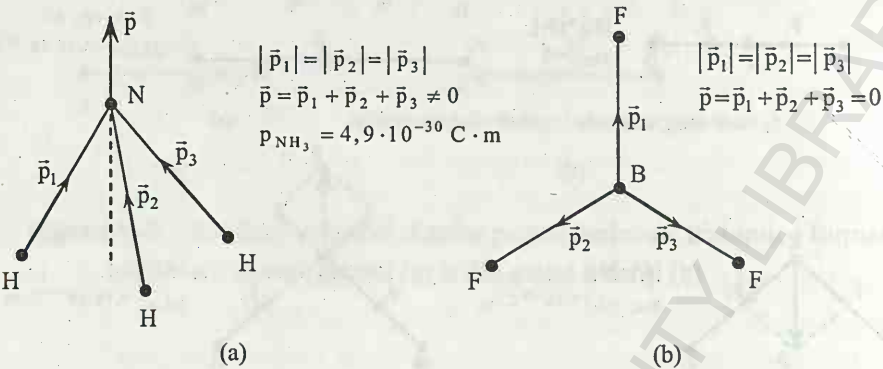


Figura V-7 Modelul vectorial dipolar pentru moleculele NH₃ (a) și BF₃ (b)

Tabel V-3 Momente de dipol ale unor molecule triatomice și structura acestora

Molecula	p (C·m)	p(D)	Structura
H ₂ O	$6,14 \cdot 10^{-30}$	1,84	unghiulară
H ₂ S	$3,40 \cdot 10^{-30}$	1,02	"
SO ₂	$5,37 \cdot 10^{-30}$	1,61	"
CS ₂	0	0	liniară
CO ₂	0	0	"

Tabel V-4 Momente de dipol ale unor molecule polare de tip AX₃ și AX₄

Molecula	p (C·m)	p(D)	Molecula	p (C·m)	p(D)
PH ₃	$1,83 \cdot 10^{-30}$	0,55	CCl ₄	0	0
PCl ₃	$2,67 \cdot 10^{-30}$	0,80	SiH ₄	0	0
ClF ₃	$1,87 \cdot 10^{-30}$	0,56	CH ₄	0	0
BrF ₃	$4,13 \cdot 10^{-30}$	1,24	SF ₄	$3,33 \cdot 10^{-30}$	1,0
AsF ₃	$9,34 \cdot 10^{-30}$	2,80	SiCl ₄	0	0
PF ₃	$3,43 \cdot 10^{-30}$	1,03			
NH ₃	$4,90 \cdot 10^{-30}$	1,47			

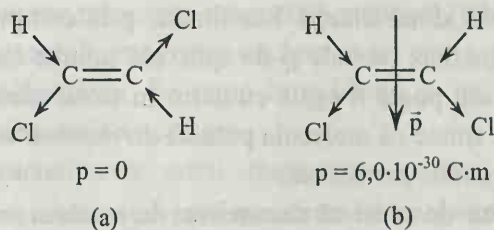


Figura V-8 Modelul vectorial dipolar pentru trans-dicloretilenă (a) și cis-dicloretilenă (b)

În cadrul acestei discuții, pot fi propuse numeroase alte exemple. Proprietățile electrice ale moleculelor sunt în corelație directă cu clasificarea acestora după structura spațială (a se vedea paragraful III-6-5) și, mai general, cu clasificarea moleculelor în grupuri punctuale de simetrie.

V-2 PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE MOLECULELOR

V-2-1 Momentul magnetic și susceptibilitatea magnetică

Proprietățile magnetice ale substanțelor rezultă din proprietățile magnetice ale particulelor constituente, din interacțiunile între momentele magnetice ale acestor particule, precum și din interacțiunile între momentele magnetice ale particulelor și un câmp magnetic extern. Momentul magnetic al unui sistem atomic se datorează mai multor factori. În cele ce urmează, se va face referire mai mult la molecule, însă multe din aspectele care vor fi descrise sunt valabile pentru sistemele atomice (atomi, molecule, ioni), în general.

O moleculă (sau un atom) posedă, în primul rând, un moment magnetic de natură electronică, care poate fi definit ca rezultanta momentelor magnetice ale tuturor electronilor săi. Momentul magnetic al unui electron are două componente, momentul magnetic orbital și momentul magnetic de spin.

De aici, rezultă două situații. Rezultanta, prin compunere vectorială, a momentelor magnetice, orbitale și de spin, ale tuturor electronilor, poate fi diferită de zero sau poate fi egală cu zero. În cazul când rezultanta este diferită de zero, se spune că molecula posedă un *moment magnetic propriu* sau un *moment magnetic permanent*.

Este important de notat că denumirea de *moment magnetic propriu* introdusă mai sus, deși utilizată curent, constituie un abuz de limbaj. Riguros, moment propriu înseamnă moment de spin, așa cum se cunoaște din prima parte a acestei discipline, însă în cazul descrierii proprietăților magnetice ale moleculelor este vorba de un moment propriu rezultat din compunerea atât a momentelor de spin, cât și a celor orbitale. Cele două noțiuni trebuie înțelese corect, putând fi deosebite în funcție de context.

De aici, rezultă clasificarea moleculelor, din punct de vedere al proprietăților lor magnetice, în două categorii.

1. Molecule *paramagnetice* sunt moleculele care au un moment magnetic propriu sau permanent $\bar{\mu} \neq 0$.
2. Molecule *diamagnetice* sunt moleculele care nu au un moment magnetic propriu sau permanent, adică $\bar{\mu} = 0$.

Substanțele formate din molecule din prima categorie se numesc *substanțe paramagnetice*, iar cele formate din molecule din a doua categorie se numesc *substanțe diamagnetice*. Există și o a treia categorie de substanțe, numite *substanțe feromagnetice*, dar pentru acestea nu există un corespondent în categoria moleculelor. Atomii constituenți sau moleculele constitutive ale cristalelor feromagnetice sunt, într-adevăr, la nivel individual (în stare izolată), paramagnetici, respectiv, paramagnetice, însă este necesară o teorie specială pentru a explica proprietățile substanțelor feromagnetice.

În majoritatea cazurilor, momentele magnetice orbitale se compensează reciproc, astfel încât momentul magnetic propriu este numai rezultanta momentelor magnetice de spin. În general, substanțele sunt paramagnetice, dacă atomii constituenți sau moleculele constitutive au electroni cu spin necompensat.

În afară de momentul magnetic electronic, o serie de atomi și molecule au și un moment magnetic nuclear, însă datorită diferenței mari de masă între electroni și nuclee, acesta este mult mai mic decât momentul magnetic de natură electronică. Una din metodele importante de studiu a

substanțelor, și anume rezonanța magnetică nucleară (RMN), se bazează pe interacțiunea momentului magnetic nuclear cu un câmp magnetic.

În cazul moleculelor, se pune în evidență și un moment magnetic asociat mișcării de rotație a acestora.

Pentru caracterizarea stării magnetice a unei substanțe (probă macroscopică), se folosește mărimea numită *magnetizație*, notată $\vec{M}$, definită ca *momentul magnetic al unității de volum*. Dacă se consideră o substanță plasată într-un câmp magnetic de intensitate $\vec{H}$, inducția magnetică în interiorul substanței este

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (V-43)$$

unde μ_0 este permeabilitatea magnetică a vidului.

Susceptibilitatea magnetică este definită ca

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (V-44)$$

de unde

$$\chi = \frac{B}{\mu_0 H} - 1 \quad (V-45)$$

Primul termen din relația de mai sus definește permeabilitatea magnetică relativă a substanței

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (V-46)$$

de unde rezultă că

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (V-47)$$

Se poate arăta că pentru substanțele paramagnetice $B > \mu_0 H$, $\mu_r > 1$ și $\chi > 0$, iar pentru substanțele diamagnetice $B < \mu_0 H$, $\mu_r < 1$ și $\chi < 0$, însă atât pentru substanțele paramagnetice, cât și pentru cele diamagnetice $|\chi| < 1$.

La originea diamagnetismului, stă legea lui Lenz, conform căreia un dipol magnetic, creat de curentul electric indus de către un câmp magnetic, se opune aceluși câmp. Un diamagnet perfect, cum este, de exemplu, un superconductor, respinge în întregime fluxul magnetic din interiorul său, astfel încât $B = 0$ și $\chi = -1$, însă pentru alte substanțe diamagnetice

(„non-superconductoare“), în general, $|\chi_{\text{diamagnetic}}| < 10^{-5}$. Desigur, în vid $\chi = 0$. Pentru substanțele paramagnetice χ are, de asemenea, valori mici, fiind însă mai mare decât în cazul substanțelor diamagnetice, tipic $\chi_{\text{paramagnetic}} \sim 10^{-4}$. Ordinele de mărime pot varia însă destul de mult, în special, în cazul substanțelor paramagnetice (a se vedea Tabelul V-6). În prezența unui câmp magnetic puternic, substanțele diamagnetice sunt respinse slab de către câmp, iar substanțele paramagnetice sunt atrase slab de către acesta. Acest comportament corespunde faptului că χ are valori mici pentru ambele tipuri de substanțe, dar de semne opuse. Este interesant de reținut că, în schimb, în cazul substanțelor feromagnetice, susceptibilitatea poate ajunge până la valori de ordinul 10^5 . Feromagnetismul se datorează magnetizației spontane, prezente în unele materiale în absența unui câmp magnetic extern. Singurele elemente feromagnetice sunt Fe, Co, Ni, Gd și Dy (a se vedea Figura II-10), dar multe combinații chimice și aliaje ale acestor elemente sunt, de asemenea, feromagnetice. Există o legătură strânsă între feromagnetism și paramagnetism, deoarece numai acele cristale ai căror atomi (sau molecule) sunt, la nivel individual, paramagnetici, au proprietățile care pot conduce la paramagnetism.

Susceptibilitatea definită în relația (V-44) este o mărime adimensională. Însă ceea ce se notează simplu cu χ este, de fapt, susceptibilitatea volumică, deoarece mărimile B , H și M sunt definite pentru unitatea de volum a substanței. Mai corect ar fi să se noteze mărimea din relația (V-44) cu χ_v . În practică, se folosește curent și susceptibilitatea magnetică masică χ_g , definită ca susceptibilitatea magnetică a unității de masă a substanței, de unde rezultă

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho} \quad (\text{V-48})$$

unde ρ este densitatea substanței.

O altă mărime folosită curent este susceptibilitatea magnetică molară χ_m , care reprezintă susceptibilitatea magnetică a unui mol de substanță, de unde rezultă

$$\chi_m = \chi_g A \quad (\text{V-49})$$

sau

$$\chi_m = \chi_v \frac{A}{\rho} \quad (\text{V-50})$$

unde A este masa molară, simbolul fiind utilizat pentru a evita confuzia cu magnetizația (în chimie, A reprezintă, de obicei, masa atomică, iar M , masa molară).

χ_g se măsoară în SI în m^3 / Kg , iar în sistemul cgs („centimetru-gram-secundă“), folosit cel mai des în practică, se exprimă în cm^3 / g . χ_m se măsoară în SI în m^3 / Kmol , iar în practică, în unități cgs cm^3 / mol .

V-2-2 Molecule diamagnetice

Descrierea proprietăților moleculelor diamagnetice poate fi făcută în analogie cu cea a moleculelor nepolare, în sensul că moleculele diamagnetice nu au un moment magnetic propriu, însă au un *moment magnetic indus* sub acțiunea unui câmp magnetic extern. Conform legii inducției, momentul magnetic indus se opune câmpului magnetic inductor, astfel încât, pentru substanțele diamagnetice, câmpul magnetic în substanță este mai mic decât câmpul magnetic aplicat, de unde rezultă $B < \mu_0 H$, $\mu_r < 1$ și $\chi < 0$. Proprietățile diamagnetice sunt independente de temperatură.

Diamagnetismul este o proprietate generală a substanței, deoarece un câmp magnetic induce momente magnetice în molecule, indiferent de natura acestora. Cu toate acestea, momentele magnetice induse sunt mult mai mici decât cele permanente (la fel ca în cazul momentelor electrice induse), încât pot fi greu observate în cazul substanțelor paramagnetice. Măsurătorile experimentale asupra momentelor induse se restrâng astfel numai la substanțele pur diamagnetice, formate din atomi, ioni sau molecule care nu posedă un moment magnetic de natură electronică.

Tratarea riguroasă a diamagnetismului se face cu metodele mecanicii cuantice. Prima relație pentru susceptibilitatea diamagnetică a fost propusă de Langevin, fiind obținută printr-o metodă clasică. Ecuația lui Langevin pentru susceptibilitatea magnetică molară, valabilă numai pentru sistemele atomice care conțin un singur nucleu, este

$$\chi_m = -\frac{\mathcal{N}_A \mu_0 e^2}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (\text{V-51})$$

unde $\mathcal{N}_A$ este numărul lui Avogadro, e sarcina electrică a electronului, m masa acestuia, iar $\langle r^2 \rangle$ valoarea medie a pătratului razei orbitei electronului în câmpul nucleului (unic), sumarea făcându-se pentru toți electronii din sistem. Este important de observat că expresia din (V-51) este cu semnul -, ceea ce indică diamagnetismul.

În cazul moleculelor, metodele clasice nu mai sunt aplicabile, fiind necesară tratarea cuantică. În teoria cuantică, susceptibilitatea diamagnetică molară este descrisă de formula lui Van Vleck

$$\chi_m = -\frac{\mathcal{N}_A \mu_0 e^2}{6m} \sum_i \langle r_i^2 \rangle + \frac{2}{3} \mathcal{N}_A \mu_0 \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle \psi_n | \mu_z | \psi_{n'} \rangle|^2}{E_{n'} - E_n} \quad (\text{V-52})$$

Primul termen din (V-52) este asemănător celui din formula clasică (V-51), cu diferența că valoarea medie $\langle r_i^2 \rangle$ se calculează folosind funcțiile de undă ale electronilor în sistem. Cel de al doilea termen, cunoscut sub numele de paramagnetismul lui Van Vleck, conține elementul de matrice nediagonal $\langle \psi_n | \mu_z | \psi_{n'} \rangle$ al componentei μ_z a momentului magnetic după axa z , care leagă o stare cuantică, desemnată prin n , având energia E_n , de altă stare cuantică, desemnată prin n' , având energia $E_{n'}$. Diferența $E_{n'} - E_n$ reprezintă intervalul energetic dintre cele două stări. În funcție de mărimea celor doi termeni din (V-52), susceptibilitatea molară poate fi pozitivă (paramagnetism slab) sau negativă (diamagnetism).

Elementele de matrice $\langle \psi_n | \mu_z | \psi_{n'} \rangle$ se anulează în cazul câmpurilor cu simetrie sferică, caracteristice numai atomilor. În cazul moleculelor, al doilea termen din formula (V-52) nu este niciodată nul.

Pentru calculul susceptibilității magnetice în tratarea cuantică este necesară, așadar, cunoașterea funcțiilor de undă ale diferitelor stări electronice ale moleculei. După cum se știe din Capitolul III, funcțiile de undă ale stărilor electronice ale moleculelor sunt greu de calculat cu precizie, chiar pentru molecule biatomice, cu eventuala excepție a moleculei de hidrogen, sau mai exact a ionului molecular H_2^+ , și cu atât

mai mult pentru molecule complexe. Din acest motiv, formula (V-52) este greu de utilizat, preferându-se diferite alte formule, obținute prin metode aproximative sau chiar pe cale empirică.

De exemplu, din analiza unui volum bogat de date experimentale, s-a constatat că susceptibilitatea magnetică a unei molecule, să o notăm χ_M , poate fi reprezentată într-o primă aproximație ca suma susceptibilităților magnetice ale atomilor constituenți, notate, de exemplu, χ_{A_i} , la care se adaugă, într-o aproximație de ordin superior, termeni de corecție λ_j , prin care se ține seama de particularitățile de structură ale moleculei. O astfel de formulă aproximativă are forma

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_{A_i} + \sum_j \lambda_j \quad (\text{V-53})$$

unde n_i este numărul atomilor de tip i , χ_{A_i} susceptibilitatea magnetică a atomului de tip i , sumarea făcându-se pentru toate tipurile de atomi din moleculă, iar λ_j sunt termeni, pozitivi sau negativi, care depind de natura legăturilor chimice dintre atomi, sumarea făcându-se pentru toate legăturile din moleculă.

Pot fi propuse și alte formule îmbunătățite, care conduc la rezultate suficient de apropiate de cele experimentale.

Tabelul V-5 prezintă câteva exemple numerice pentru susceptibilitatea diamagnetică molară a atomilor și moleculelor. În general, ordinul de mărime al susceptibilității diamagnetice molare este în SI $\sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{Kmol}$, iar în unități cgs $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Exemple de atomi diamagnetici sunt atomii gazelor inerte, care în stare fundamentală au pături electronice complete, astfel încât toate momentele magnetice, atât orbitale, cât și de spin, se compensează reciproc. Acești atomi se găsesc în starea 1S_0 . Dar mulți alți atomi sunt, de asemenea, diamagnetici.

Pot fi date foarte multe exemple de molecule diamagnetice. Este important de reținut că *majoritatea* moleculelor sunt diamagnetice, deoarece conțin un număr par de electroni, care sunt grupați în perechi, cu spinii orientați în direcții opuse, astfel încât momentele lor magnetice se anulează reciproc (a se vedea paragrafele III-1-3, III-4-3 și III-4-4, discuția fiind valabilă și pentru molecule complexe).

Dacă se acceptă că legăturile chimice se formează prin perechi de electroni cu spini antiparaleli, rezultă că moleculele aflate în starea fundamentală au un moment magnetic de natură electronică nul și sunt diamagnetice. Există însă și excepții de la această regulă.

Tabel V-5 Susceptibilitatea magnetică molară a unor atomi și a unor molecule diamagnetice simple

Atomul	χ (m^3/Kmol)	Molecula	χ (m^3/Kmol)
He (g)	$-2,54 \cdot 10^{-8}$	H ₂ (g)	$-5,01 \cdot 10^{-8}$
Ne (g)	$-8,75 \cdot 10^{-8}$	N ₂ (g)	$-1,51 \cdot 10^{-7}$
Ar (g)	$-2,43 \cdot 10^{-7}$	Br ₂ (g)	$-9,24 \cdot 10^{-7}$
Kr (g)	$-3,64 \cdot 10^{-7}$	CO (g)	$-1,23 \cdot 10^{-7}$
Xe (g)	$-5,72 \cdot 10^{-7}$	CO ₂ (g)	$-2,64 \cdot 10^{-7}$
Be	$-1,13 \cdot 10^{-7}$	NH ₃ (g)	$-2,05 \cdot 10^{-7}$
B	$-8,42 \cdot 10^{-8}$	SiH ₄ (g)	$-2,56 \cdot 10^{-7}$

Molecula	χ (m^3/Kmol)
SF ₆ (g)	$-5,53 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O (l)	$-1,64 \cdot 10^{-7}$
HCl (l)	$-2,84 \cdot 10^{-7}$
HF (l)	$-1,08 \cdot 10^{-7}$
Cl ₂ (l)	$-5,08 \cdot 10^{-8}$
NaCl	$-3,80 \cdot 10^{-7}$
KCl	$-4,87 \cdot 10^{-7}$

Notă: Valorile corespund temperaturii 285–300 K, în afară de cazul în care sunt specificate în paranteză. Simbolurile din paranteză se referă la starea de agregare (g – gaz, l – lichid), iar acolo unde nu se specifică, este vorba, de obicei, despre starea solidă cristalină.

V-2-3 Molecule paramagnetice

Comportamentul substanțelor paramagnetice în câmp magnetic este analog celui al moleculelor polare în câmp electric, fiind rezultatul

alinierii parțiale a momentelor magnetice permanente sub acțiunea câmpului magnetic. La aplicarea unui câmp magnetic uniform, momentele magnetice elementare au tendința să se orienteze, astfel încât energia potențială a sistemului să fie minimă. Energia de interacțiune între un moment magnetic $\vec{\mu}$ și un câmp magnetic de inducție $\vec{B}$ este

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| B \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \quad (V-54)$$

unde $|\vec{\mu}|$ este mărimea momentului magnetic, notația cu simbolul de vector fiind utilizată pentru a evita confuzia cu permeabilitatea magnetică, notată, de obicei, μ .

Energia este minimă atunci când vectorii $\vec{\mu}$ și $\vec{B}$ au aceeași direcție și același sens. Rezultă că, sub acțiunea unui câmp magnetic, momentele magnetice tind să se orienteze, astfel încât să se alinieze după direcția și sensul acestuia. Alinierea obținută nu poate fi perfectă, pentru că ciocnirile între molecule, datorate agitației termice, modifică orientarea momentelor magnetice. Gradul de aliniere a momentelor magnetice în câmp magnetic depinde de temperatură, fiind cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai scăzută.

La limită, în cazul alinierii perfecte a tuturor momentelor magnetice din substanță, se atinge așa-numita *magnetizație de saturație*

$$M = n_0 |\vec{\mu}|^2 \quad (V-55)$$

unde n_0 este numărul de atomi sau molecule din unitatea de volum.

La baza teoriei cuantice a paramagnetismului, stă teoria clasică a lui Langevin, care calculează momentul magnetic mediu al moleculelor (sau atomilor) din unitatea de volum, ținând cont de orientarea momentelor magnetice după diferite unghiuri față de direcția câmpului $\vec{B}$ aplicat, iar apoi magnetizația, vector care are direcția lui $\vec{B}$, prin înmulțirea momentului magnetic mediu cu numărul de molecule din unitatea de volum. Prin acest raționament, se demonstrează că susceptibilitatea paramagnetică este

$$\chi = \frac{M}{H} \cong \frac{n_0 \mu_0 |\vec{\mu}|^2}{3KT} \quad (V-56)$$

în care K este constanta Boltzmann, iar T , temperatura.

Formula (V-56) este cu semnul $\cong$, la fel ca formula (V-31), care descrie polarizația unui gaz format din molecule polare sub acțiunea câmpului electric. De data aceasta, aproximația depinde de valoarea inducției câmpului magnetic aplicat. Formula generală este

$$\chi = \frac{n_0 \mu_0 |\bar{\mu}|}{B} \mathcal{L} \left(\frac{|\bar{\mu}| \cdot B}{KT} \right) \quad (\text{V-57})$$

unde $\mathcal{L} \left(\frac{|\bar{\mu}| \cdot B}{KT} \right)$ este funcția lui Langevin (V-36). Aproximația (V-56)

este valabilă pentru câmpuri în care

$$|\bar{\mu}| \cdot B \ll KT \quad (\text{V-58})$$

ceea ce se întâmplă însă practic întotdeauna, astfel încât (V-56) poate fi scrisă cu semnul $=$.

Dacă se înmulțește (V-56) cu volumul molar, se obține susceptibilitatea paramagnetică molară

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 |\bar{\mu}|^2}{3KT} \quad (\text{V-59})$$

Dependența de temperatură a susceptibilității paramagnetice apare explicit în formulele (V-56) și (V-59).

În teoria clasică a lui Langevin se consideră că este posibilă orice orientare a momentului magnetic față de direcția câmpului $\vec{B}$, astfel încât toate valorile unghiului între vectorii $\bar{\mu}$ și $\vec{B}$ se obțin cu probabilități egale. Însă teoria cuantică arată că momentul magnetic după axa z, definită de direcția câmpului magnetic $\vec{B}$, nu poate lua decât un ansamblu de valori discrete. Aceasta înseamnă că momentul magnetic nu poate avea decât anumite orientări determinate în spațiu, iar unghiul dintre $\bar{\mu}$ și $\vec{B}$ ia un ansamblu discret de valori. Introducerea acestei corecții în calculul momentului magnetic mediu al moleculelor din unitatea de volum conduce la expresia corectă a susceptibilității paramagnetice.

Dacă se ia ca exemplu un atom cu mai mulți electroni, mărimea momentului magnetic este

$$|\bar{\mu}| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (\text{V-60})$$

unde J este numărul cuantic intern rezultat, g_J factorul giromagnetic, μ_B magnetonul Bohr (momentul magnetic elementar). Componenta momentului magnetic după axa z este

$$|\vec{\mu}_z| = g_J m_J \mu_B \quad (V-61)$$

unde m_J este numărul cuantic magnetic rezultat și poate lua $2J+1$ valori, $m_J = J, J-1, \dots, -J$.

Energia de interacțiune cu câmpul magnetic de inducție $\vec{B}$ este

$$E_J = g_J m_J \mu_B B \quad (V-62)$$

Cu aceste relații se obține, pentru susceptibilitatea paramagnetică molară, formula

$$\chi_m = \frac{N_A \mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3KT} \quad (V-63)$$

Se observă că această formulă poate fi scrisă simplu, prin înlocuirea mărimii momentului magnetic, în (V-59), cu cea dată în descrierea cuantică de (V-60), însă este important de reținut că (V-63) este obținută prin calcule riguroase.

Pentru o formulă completă a susceptibilității magnetice în cazul sistemelor atomice paramagnetice, ar trebui adăugată și contribuția susceptibilității diamagnetice, datorate momentelor de dipol induse în câmp magnetic, însă aceasta are o valoare cu câteva ordine de mărime mai mică față de susceptibilitatea paramagnetică și poate fi, de cele mai multe ori, neglijată.

Există relativ puține molecule paramagnetice, cel puțin în comparație cu numărul moleculelor diamagnetice, din motivele descrise în paragraful V-2-2. Tabelul V-6 prezintă câteva exemple.

Moleculele paramagnetice sunt cele care, datorită structurii electronice, conțin electroni cu spin necompensat.

Astfel de molecule sunt, de exemplu, radicalii liberi, în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Un radical este o specie moleculară care are un număr impar de electroni, ceea ce înseamnă, de obicei, că un electron are spin necompensat. Aceasta este și explicația pentru reactivitatea chimică puternică a radicalilor. Cel mai simplu exemplu din această categorie este monoxidul de azot NO , în care ultima pătură conține 9 electroni

(5 electroni de la azot și 4 de la oxigen), iar măsurătorile magnetice confirmă că unul are spin necompensat.

Există, de asemenea, molecule care, deși au număr par de electroni, se abat de la regula perechilor de electroni cu spin opus. Exemplul clasic din această categorie este molecula de oxigen. O_2 are 16 electroni, dar aceștia nu formează, în stare normală, pătri complete (a se vedea paragraful III-4-3). Molecula conține doi electroni cu spini paraleli, numărul cuantic de spin rezultat este $S=1$, iar starea fundamentală a moleculei este $^3\Sigma_1$. Paramagnetismul moleculei de oxigen este, de altfel, demonstrat printr-un experiment simplu. Dacă se pune într-un vas oxigen lichid și se aduce un magnet în apropierea acestuia, lichidul este atras către magnet.

Pentru substanțe în stare solidă pot fi date mai multe exemple, cum sunt compuşii formați din atomi ai multora dintre elementele de tranziție, precum și din atomii tuturor pământurilor rare, deoarece acești atomi conțin spini electronici necompensați, ceea ce conduce la un paramagnetism pronunțat.

Tabel V-6 Susceptibilitatea magnetică molară a unor substanțe paramagnetice

Substanța	χ ($m^3/Kmol$)	Substanța	χ ($m^3/Kmol$)
O_2 (s, 54 K)	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$Na_2Cr_2O_7$	$6,91 \cdot 10^{-7}$
O_2 (l, 90 K)	$9,67 \cdot 10^{-5}$	PtF_4	$1,36 \cdot 10^{-6}$
O_2 (g)	$4,33 \cdot 10^{-5}$	$NiSO_4$	$5,03 \cdot 10^{-5}$
O_3 (l)	$8,42 \cdot 10^{-8}$	$CuCl_2$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
NO (g)	$1,43 \cdot 10^{-6}$	TiF_3	$1,39 \cdot 10^{-5}$
NO (l, 118 K)	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$CoSO_4$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
NO (s, 90 K)	$2,49 \cdot 10^{-7}$	FeF_3	$1,73 \cdot 10^{-4}$
NO_2 (g)	$1,88 \cdot 10^{-6}$	Dy_2O_3	$1,12 \cdot 10^{-3}$

Notă: Valorile corespund temperaturii 285–300 K, în afară de cazul în care sunt specificate în paranteză. Simbolurile din paranteză se referă la starea de agregare (g – gaz, l – lichid, s – solid), iar acolo unde nu se specifică, este vorba, de obicei, despre starea solidă cristalină.

Ordinul de mărime al susceptibilității paramagnetice molare poate varia într-un interval foarte larg, $\sim 10^{-8} - 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{Kmol}$ în unități SI sau $\sim 10^{-5} - 1 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ în unități cgs.

ÎNTREBĂRI ȘI PROBLEME

- V-1. Se cunoaște că majoritatea moleculelor sunt diamagnetice, existând relativ puține exemple de molecule paramagnetice, deoarece electronii sunt grupați în molecule în perechi, cu spinii orientați în direcții opuse, astfel încât momentele lor magnetice se anulează reciproc. Credeți că se poate stabili o regulă care să determine dacă există mai multe molecule nepolare decât polare sau invers?
- V-2. Reluați întrebarea III-19 din Capitolul III și argumentați care dintre gazele inerte ar putea forma cel mai ușor molecule, folosind informațiile legate de polarizabilitatea atomilor gazelor inerte din Tabelul V-1.
- V-3. Cum apar momentele de dipol induse în moleculele biatomice homonucleare, cum sunt, de exemplu, H_2 , N_2 , O_2 ? Care este distribuția de sarcină într-o astfel de moleculă care justifică existența unui moment de dipol?
- V-4. Cu care dintre ceilalți termeni din relația (V-40) credeți că este comparabilă polarizația datorată mecanismului de polarizare interfacială? Argumentați.
- V-5. Explicați toate aspectele legate de variația polarizației unui dielectric ideal în funcție de frecvență, așa cum apar ilustrate în Figura V-4. Completați pe diagrama din figură scala axei x.
- V-6. Faceți o corelație între electronegativitate și mărimea momentului de dipol, folosind exemplele numerice din Tabelul V-2.

CAPITOLUL V

- V-7. Faceți o paralelă între proprietățile moleculelor polare și nepolare, pe de o parte, și proprietățile moleculelor paramagnetice și diamagnetice, pe de altă parte.
- V-8. Este justificată neglijarea momentului magnetic de spin al nucleului în discuția privind proprietăților magnetice ale unui sistem atomic?
- V-9. Explicați de ce, pentru substanțele diamagnetice și paramagnetice, permeabilitatea magnetică relativă poate fi considerată, cu bună aproximație, $\mu_r \cong 1$.
- V-10. De ce majoritatea moleculelor sunt diamagnetice?
- V-11. Cum se poate evalua dacă o moleculă este paramagnetică sau diamagnetică folosind diagrama orbitalilor moleculari?
- V-12. Ce alte molecule biatomice, în afară de O_2 , ar putea fi teoretic paramagnetice?
- V-13. Argumentați cum ar putea fi folosit un paramagnet ca termometru. În ce domeniu de temperatură ar fi util acest instrument?
- V-14. Plecând de la faptul că majoritatea moleculelor organice au momente magnetice cel mult de ordinul a câțiva magnetoni Bohr, arătați că procesele biologice nu sunt afectate de câmpurile magnetice care pot fi obținute în laborator în condiții normale.
- V-15. Cât este polarizația maximă a unui mol de HBr ?
- V-16. Cât trebuie să fie intensitatea unui câmp electric uniform pentru a induce în molecula HCl un moment de dipol comparabil cu momentul de dipol permanent?

- V-17. Care este ordinul de mărime al intensității câmpului electric pentru care aproximația din relația (V-32) nu mai este valabilă, în condiții normale de temperatură? Pot fi obținute astfel de câmpuri în laborator?
- V-18. a) Comparați contribuția polarizației de deplasare și polarizației de orientare la polarizația totală a unui mol de amoniac NH_3 , la temperatura camerei.
 b) La ce temperatură devin comparabile cele două tipuri de polarizație?
 c) Cum se modifică polarizația în cazul în care câmpul electric extern este de forma $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \sin(2\pi\nu t)$, iar frecvența acestuia este respectiv 10^{11} Hz, 10^{13} Hz, $5 \cdot 10^{14}$ Hz și 10^{16} Hz?
- V-19. Ce se poate deduce, din faptul că molecula CO_2 nu are moment electric de dipol permanent, ceea ce privește cu legăturile și aranjamentul spațial al atomilor în această moleculă?
- V-20. Calculați, cu aproximație, momentul dipolar al legăturii O-H (a) și al legăturii O-S (b), cunoscând momentele de dipol al moleculelor H_2O și SO_2 din Tabelul V-3 și unghiurile de valență (a se vedea paragraful III-5-5).
- V-21. Molecula de aldehydă formică $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ este polară? Argumentați răspunsul, folosind corelația dintre valența atomilor, geometria orbitalilor de valență, structura spațială a moleculei și momentul de dipol.
- V-22. Folosiți datele din Tabelul V-4 și Tabelul III-8 pentru a calcula, cu aproximație, momentul dipolar de legătură Cl-F (a), Br-F (b) și S-F (c).
- V-23. Care este direcția și sensul momentului de dipol al moleculelor CH_3Cl și CHCl_3 ? Faceți o discuție în corelație cu elementele de simetrie ale acestor molecule.

V-24. Completați, în tabelul de mai jos, relația dintre geometria moleculei și momentul de dipol, precizând dacă acesta este 0 sau $\neq 0$. Folosiți pentru aceasta elementele prezentate în paragraful III-5-5 și țineți cont că în toate formulele atomii X sunt identici.

Formula	Geometria moleculei	Momentul de dipol
AX	liniară	
AX ₂	liniară	
	unghiulară	
AX ₃	trigonală plană	
	piramidă trigonală	
	în formă de T	
AX ₄	tetraedrică	
	pătrată plană	
	„see-saw“	
AX ₅	bipiramidă trigonală	
	piramidă pătrată	
AX ₆	octaedrică	

V-25. În tabelul de mai jos se dau momentele de dipol ale moleculelor de metan CH₄, clorură de metil CH₃Cl, clorură de metilen CH₂Cl₂, cloroform CHCl₃ și tetraclorură de carbon CCl₄.

a) Faceți o discuție privind valorile momentelor de dipol, în corelație cu structura chimică și structura spațială a moleculelor.

b) Imaginați un model prin care să determinați momentele dipolare de legătură C-H și C-Cl. Discutați validitatea modelului în funcție de rezultatele obținute.

Molecula	Momentul de dipol
CH ₄	0
CH ₃ Cl	1,92 D
CH ₂ Cl ₂	1,60 D
CHCl ₃	1,03 D
CCl ₄	0

- V-26. Folosiți rezultatele din problema precedentă pentru a determina momentul de dipol al celor doi izomeri, cis- și trans-, ai moleculei dicloretilenă $C_2H_2Cl_2$. Comparați valorile obținute cu cele din Figura V-8 și discutați din ce cauză apar diferențe.
- V-27. Demonstrați că relația (V-58) este valabilă practic întotdeauna, astfel încât susceptibilitatea magnetică este descrisă de (V-56) sau (V-59).
- V-28. Utilizați diagramele orbitalilor moleculari din problemele III-9 și III-10 din Capitolul III și argumentați care dintre moleculele C_2^+ (a), N_2 (b), N_2^+ (c), F_2 (d) și F_2^+ (e) sunt paramagnetice.
- V-29. Se consideră următoarele molecule, radicali liberi și ioni: N_2 , NO, NH_3 , NH_4^+ , CO, CH_3 , CH_3Cl , OH^- , Cl_2 .
 a) Care dintre aceste structuri moleculare sunt paramagnetice?
 b) Care dintre acestea sunt polare?
- V-30. Calculați momentul magnetic al unei molecule de oxigen (a se vedea Tabelul V-6).
- V-31. a) Un câmp magnetic creat de un electromagnet cu miez din fier este 1 T. Care este raportul dintre energia de interacțiune a momentului magnetic de spin al electronului cu acest câmp și energia termică la temperatura camerei?
 b) Estimați, în acest caz, susceptibilitatea unui material solid care conține $2 \cdot 10^{28}$ momente magnetice elementare în unitatea de volum (valoarea este tipică pentru substanțe formate din elemente chimice ai căror atomi au câte un electron cu spin necompensat).
- V-32. Determinați raportul dintre energia de interacțiune cu un câmp magnetic și energia termică, pentru moleculele unui material paramagnetic a cărui magnetizație este jumătate din valoarea de saturație.

V-33. Calculați temperatura materialului din problema anterioară, atunci când inducția câmpului magnetic scade izentropic de la 1 T, la temperatura 1 K, până la 0,01 T.

Observație: Într-un proces izentropic, populațiile stărilor sistemului nu se modifică, astfel încât magnetizația rămâne constantă. Procesul descris mai sus se numește *demagnetizare adiabatică* și are aplicații în fizica temperaturilor joase.

V-34. a) Calculați magnetizația unui mol de oxigen, în condiții standard de temperatură și presiune, în câmpul magnetic al Pământului, a cărui inducție este $5 \cdot 10^{-5}$ T.

b) Cât este magnetizația de saturație a unui mol de oxigen, dacă momentul magnetic al moleculei este $2,8 \mu_B$?

V-35. Calculați momentele magnetice ale moleculelor din Tabelul V-6 și comparați ordinele de mărime ale acestora.

Notă: Datele necesare pentru rezolvarea numerică a problemelor, în cazul în care nu sunt specificate în enunț, se găsesc în tabelele din acest capitol, precum și în Figura II-10 (mase atomice) și Anexă (constante fundamentale, conversia unităților).

CONSTANTE FIZICE ȘI FACTORI DE CONVERSIE UZUALI

Constante fizice uzuale

sarcina electronului	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
un electron volt	$1 \text{ eV} = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
constanta Planck	$h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} =$ $= 4,1375 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ $\hbar = h / 2\pi = 1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
viteza luminii	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
masa de repaus a electronului	$m_0 = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} =$ $= 0,0005486 \text{ u} =$ $= 0,511003 \text{ MeV}/c^2$
unitatea atomică de masă	$u = 1,667053886 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$
factorul de conversie masă-energie	$1 \text{ u} = (1/12) {}^{12}_6\text{C} = 931,502 \text{ MeV}/c^2$
permitivitatea electrică a vidului	$\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
permeabilitatea magnetică a vidului	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m} =$ $= 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$
constanta forței coulombiene	$1/4\pi\epsilon_0 = 8,98755 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$
constanta Boltzmann	$K_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
numărul (constanta) lui Avogadro	$N_A = 6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
numărul (constanta) lui Loschmidt	$n_0 = 2,686777 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$

Combinatii de constante fizice uzuale

energia atomului de hidrogen în stare fundamentală	$E_H = -R_\infty hc = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13,6058 \text{ eV}$
raza primei orbite Bohr	$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_0} = 0,5921782 \text{ Å}$
energia fotonului	$h\nu = 4,1357 \cdot 10^{-15} \cdot \nu \text{ eV}$ $h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda = 1,23985 \cdot 10^{-6} / \lambda \text{ eV}$
potențialul coulombian	$e^2 / 4\pi\varepsilon_0 r = 1,43998 \cdot 10^{-9} \text{ eV/r}$
KT (la 300 K)	$K_B T = 2,5852 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
magnetonul Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27409 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

Factori de conversie pentru unități atomice ale energiei

	eV	KJ/mol	Kcal/mol
eV	1	96,5	2,31
KJ/mol	0,0104	1	0,24
Kcal/mol	0,04336	4,184	1

RĂSPUNSURI LA PROBLEME

În această anexă, sunt prezentate răspunsuri la o serie de probleme selectate dintre cele propuse la sfârșitul fiecărui capitol al acestui curs, fiind excluse cele pentru care răspunsul este evident, repetă elemente din problemele precedente sau cer o discuție sau o reprezentare grafică.

Capitolul I

- I-10. b) 10^{24}
- I-11. $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}$
- I-14. a) $2 \cdot 10^{-26}$, b) $2 \cdot 10^{-27}$
- I-15. $8,8 \cdot 10^6$
- I-16. $4,3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
- I-17. a) 300 K: $2,5 \cdot 10^{-34}$, 30000 K: 0,86, b) 300 K: $4,38 \cdot 10^3$, 3 K: 43,3
- I-18. a) 0,995, b) 195
- I-20. a) 12,5, b) $1,4 \cdot 10^{36}$

Capitolul II

- II-24. b) -108,8 eV, -68 eV, c) 54,4 eV, 108,8 eV
- II-25. a) 0,5 Å, b) 1,8 Å
- II-27. a) 2,4
- II-28. a) $Z_1 \cong 16$, $Z_2 \cong 8$, $Z_3 \cong 3$, b) -3500 eV, -220 eV, -14 eV, c) 0,1 Å, 0,3 Å, 1,3 Å
- II-30. b) -1,5 eV, c) -5,35 eV, -3,54 eV, 5,35 eV
- II-32. a) 3,4 eV, b) 0,7e
- II-33. 4,11 eV
- II-34. 250,2 eV
- II-36. $\cong 3 \cdot 10^4 \text{ eV}$
- II-43. a) 7,83 KeV, b) 1,58 Å, c) 870 V, d) 1,42 Å
- II-44. U: 110,2 KeV, 0,11 Å, Al: 1,6 KeV, 7,7 Å
- II-48. a) $9,8 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$, b) 1,4
- II-50. a) Co: 8,50 KeV, Fe: 7,83 KeV, b) 8,50 KeV

Capitolul III

- III-26. 11,1 Å
 III-27. ~ 6 eV
 III-28. ~ 9,9 eV
 III-29. ~ 18 Å
 III-45. a) lineară, b) trigonală plană, c) tetraedrică,
 d) bipiramidă trigonală, e) octaedrică, f) unghiulară,
 g) unghiulară, h) piramidă trigonală, i) „see-saw“,
 j) în formă de „T“, k) lineară, l) piramidă pătratică,
 m) plan pătrată, n) tetraedrică
 III-46. a) lineară, b) lineară, c) trigonală plană

Capitolul IV

- IV-21. $2,6 \cdot 10^{-4}$ eV, b) $4,1 \cdot 10^{-4}$ eV, c) $2,9 \cdot 10^{-4}$ eV
 IV-22. $1,03 \hbar$
 IV-23. $1,07 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $7,8 \cdot 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$, 1,74 Å, b) 16, c) $8,8 \cdot 10^{-4}$ eV
 IV-24. a) $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$, b) $2,64 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$,
 c) 1,39 Å, $7,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
 IV-25. a) 114 K, b) 2,7 K, c) 0,45 K
 IV-26. ~120 K
 IV-27. J = 4
 IV-28. 20 K
 IV-29. 1,61 Å, $6,562 \text{ cm}^{-1}$
 IV-30. b) $1,5 \cdot 10^{-3}$
 IV-31. $0,17 \text{ cm}^{-1}$
 IV-32. 1906 N/m, $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ N}$
 IV-33. 0,18 Å
 IV-34. 2,47 eV
 IV-35. 0,073 eV
 IV-36. H₂: 0,544, D₂: 0,385 eV, HD: 0,471 eV
 IV-38. $2,356 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
 IV-39. H₂: 3,39 eV, HCl: 3,69 eV

- IV-41. a) $6,93 \cdot 10^{13}$ Hz, $4,92 \cdot 10^{13}$ Hz, b) 2311 cm^{-1} , 1640 cm^{-1}
 IV-42. HI: $13,8 \text{ KJ/mol}$, DI: $9,8 \text{ KJ/mol}$
 IV-44. b) NaCl: $1,5 \cdot 10^3$, H_2 : 27
 IV-45. 59
 IV-46. a) ~ 45 , b) ~ 50 , c) ~ 17 , d) ~ 8 , e) ~ 33
 IV-47. a) $6,9 \cdot 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$, $8,6 \cdot 10^{-47} \text{ Kg} \cdot \text{m}^2$, b) $0,1 \text{ eV}$
 IV-48. $0,145 \text{ K}$, 310 K
 IV-49. a) $\sim 1/600$; b) $\sim 1800/1$
 IV-50. a) $0,022$
 IV-51. a) $2900,8 \text{ cm}^{-1}$, b) 40 cm^{-1}
 IV-53. $1,513 \cdot 10^{-3}$, $6,4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 1877 N/m
 IV-56. a) 1, b) 1, c) 2, d) 2, e) 2, f) 2
 IV-59. a) $2,49 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, b) 3876 N/m
 IV-60. ^{12}C
 IV-61. a) $6938 \text{ \AA}$, $6951 \text{ \AA}$, b) $2,94$, c) $5966 \text{ \AA}$, $8305 \text{ \AA}$, d) $1,2 \cdot 10^{-5}$

Capitolul V

- V-15. $1,58 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$
 V-16. $\sim 10^{10} \text{ V/m}$
 V-17. $\sim 10^9 \text{ V/m}$
 V-18. a) $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$, $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ C} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$, b) 2230 K
 V-20. a) $\sim 5 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, b) $\sim 3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
 V-22. a) $1,87 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, b) $4,13 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, c) $2,6 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
 V-30. $2,87 \mu_{\text{B}}$
 V-31. a) $2,24 \cdot 10^{-3}$, b) $1,74 \cdot 10^{-4}$
 V-32. $0,75$
 V-34. a) $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ A/m}$, b) $15,6 \text{ A/m}$



I.S.B.N.: (10) 973-670-182-4
I.S.B.N.: (13) 978-973-670-182-5



6 420635 202077